



TESIS - SF 142502

# **PENGARUH VARIASI SUHU DAN WAKTU KALSINASI PADA PEMBENTUKAN FASA $\text{ZrO}_2$**

Ayu Novia Lisdawati  
1113201019

DOSEN PEMBIMBING  
Dr.rer.nat. Triwikantoro, M.Si.

PROGRAM MAGISTER  
BIDANG KEAHLIAN MATERIAL  
JURUSAN FISIKA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2015



**THESIS - SF 142502**

# **EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE AND HOLDING TIME ON PHASE FORMATION OF $\text{ZrO}_2$**

**Ayu Novia Lisdawati  
1113201019**

**SUPERVISOR  
Dr.rer.nat. Triwikantoro, M.Si.**

**MAGISTER PROGRAM  
STUDY ON MATERIAL SCIENCES  
DEPARTMENT OF PHYSICS  
FACULTY OF MATHEMATIC AND NATURAL SCIENCES  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
SURABAYA  
2015**

**PENGARUH VARIASI SUHU DAN WAKTU KALSINASI PADA  
PEMBENTUKAN FASA  $ZrO_2$**

**Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar  
Magister Sains (M.Si)  
di  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember**

**Oleh:**

**AYU NOVIA LISDAWATI  
NRP. 1113201019**

**Tanggal Ujian  
Periode Wisuda**

**: 08 Juni 2015  
: September 2015**

**Disetujui Oleh:**

**1. Dr.rer.nat. Triwikantoro, M.Si.  
NIP. 19660114 199002 1 001**

**(Pembimbing)**

**2. Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.  
NIP. 19660224 199002 1 001**

**(Penguji)**

**3. Dr. M. Zainuri, M.Si.  
NIP. 19640130 199002 1 001**

**(Penguji)**

**Direktur Program Pascasarjana**

**Prof. Dr. Ir. Adi Soeprijanto, MT.  
NIP. 19640405 199002 1 001**



# PENGARUH VARIASI SUHU DAN WAKTU KALSINASI PADA PEMBENTUKAN FASA $\text{ZrO}_2$

Nama : Ayu Novia Lisdawati  
NRP : 1113201019  
Pembimbing : Dr.rer.nat Triwikantoro, M.Si

## ABSTRAK

Dalam penelitian ini telah disintesis serbuk  $\text{ZrO}_2$  menggunakan metode alkali fusion dan kopresipitasi dengan tingkat kemurnian unsur Zr 96,1%. Sumber serbuk  $\text{ZrO}_2$  adalah pasir zirkon yang diambil dari Kereng Pangi, Kalimantan Tengah. Proses sintesis serbuk  $\text{ZrO}_2$  adalah separasi magnetik, *leaching* HCl pada suhu 60-70°C selama 3 jam, alkali fusion pada suhu 700°C selama 3 jam, *leaching* HCl pada suhu 80-90°C selama 30 menit, kopresipitasi dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$  pada pH 10, pengeringan sampel hasil kopresipitasi, kemudian sampel kering dikalsinasi pada suhu 575°C, 625°C, 675°C, dan 725°C dengan waktu penahanan 3, 4, dan 5 jam. Sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  yang sudah dikalsinasi dengan variasi suhu dan waktu kalsinasi selanjutnya dikarakterisasi dengan XRD, hasil analisis kualitatif menunjukkan bahwa fasa yang terbentuk adalah fasa tunggal yaitu  $\text{ZrO}_2$  tetragonal. Hal ini menunjukkan bahwa pengaruh variasi suhu dan waktu kalsinasi tidak signifikan pada pembentukan fasa  $\text{ZrO}_2$ , sedangkan pengaruh variasi suhu dan waktu kalsinasi pada estimasi ukuran kristal rata-rata dan ukuran partikel rata-rata memberikan hasil yang bervariasi. Peningkatan suhu dan waktu kalsinasi cenderung meningkatkan ukuran kristal rata-rata sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$ , dengan ukuran kristal rata-rata terkecil sebesar 38 nm pada suhu 625°C selama 3 jam dan ukuran kristal rata-rata terbesar pada suhu 725°C selama 5 jam sebesar 74 nm. Suhu kalsinasi 675°C dan 725°C menghasilkan distribusi ukuran partikel lebih homogen dengan ukuran partikel rata-ratanya yang cenderung mengecil dengan bertambahnya waktu penahanan.

**Kata kunci:** fasa, kalsinasi, zirkon,  $\text{ZrO}_2$



## EFFECT OF VARIATION CALCINATION TEMPERATURE AND HOLDING TIME ON PHASE FORMATION OF $\text{ZrO}_2$

Name : Ayu Novia Lisdawati  
Registration Number : 1113201019  
Supervisor : Dr.rer.nat. Triwikantoro, M.Si

### ABSTRACT

In this study has been synthesized  $\text{ZrO}_2$  powders using alkaline fusion method and coprecipitation with a purity level of Zr element is 96,1%. Source  $\text{ZrO}_2$  powder is zircon sand taken from Kereng Pangi, Central Kalimantan. Synthesis process of  $\text{ZrO}_2$  powder are magnetic separation, leaching HCl at a temperature of 60-70°C for 3 hours, alkali fusion at a temperature of 700°C for 3 hours, HCl leaching at a temperature of 80-90°C for 30 minutes, coprecipitation with  $\text{NH}_4\text{OH}$  at pH 10, drying the sample results coprecipitation, then dried samples calcined at a temperature of 575°C, 625°C, 675°C and 725°C with a hold time of 3, 4, and 5 hours. Samples of  $\text{ZrO}_2$  powder which has been calcined by variations in calcination temperature and holding time subsequent characterized by XRD, the results of the qualitative analysis showed that the phase formed is a single phase is tetragonal  $\text{ZrO}_2$ . This shows that the influence of variations in temperature and calcination time is not significant in the formation of  $\text{ZrO}_2$  phase, while the influence of variations in temperature and time of calcination at an estimated average crystal size and the average particle size gives varying results. Increased temperature and calcination time tends to increase the average crystal size  $\text{ZrO}_2$  powder samples, with an average crystal size of the smallest of 38 nm at a temperature of 625°C for 3 hours and the average crystal size of the largest at a temperature of 725°C for 5 hours is 74 nm. Calcination temperature of 675°C and 725°C produces a more homogeneous particle size distribution with the average particle size which tends to shrink with increasing holding time.

**Key words:** *phase, calcination, zircon,  $\text{ZrO}_2$*



## KATA PENGANTAR


Puji syukur kehadiran Allah SWT atas berkat limpahan rahmat, taufik, dan hidayah-Nya penulis dapat menyelesaikan Tesis sebagai syarat wajib untuk memperoleh gelar Magister Sains (M.Si) pada jurusan Fisika FMIPA ITS Surabaya dengan judul:

### **“PENGARUH VARIASI SUHU DAN WAKTU KALSINASI PADA PEMBENTUKAN FASA $\text{ZrO}_2$ ”**

Penulis menyadari bahwa terselesaikannya penyusunan tesis ini tidak terlepas dari bantuan dan dukungan dari berbagai pihak, maka pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dr.rer.nat. Triwikantoro, M.Si, selaku dosen pembimbing tesis yang senantiasa memberikan bimbingan, wawasan, inspirasi, dan motivasi sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis ini.
2. Prof. Suminar Pratapa, Ph.D, dan Dr. M. Zainuri, M.Si, selaku dosen penguji atas saran, kritik, masukan, dan arahnya sehingga memperluas wawasan penulis.
3. Dr. Yono Hadi Pramono, selaku Ketua Jurusan Fisika FMIPA ITS yang telah memberikan kemudahan sarana kepada penulis selama kuliah sampai terselesaikannya tesis ini.
4. DIKTI yang telah memberikan beasiswa kepada penulis selama studi di Fisika FMIPA ITS melalui Beasiswa Pendidikan Pascasarjana Dalam Negeri (BPP-DN).
5. Seluruh Staf Pengajar di Jurusan Fisika FMIPA ITS, terimakasih atas pendidikan, ilmu pengetahuan, dan motivasi yang telah diberikan.
6. Ayahanda Syamsuddin dan Ibunda Jariah yang telah memberikan dukungan moril maupun materi, motivasi dan doa sepenuhnya kepada penulis untuk menjadi seorang yang berguna bagi dirinya sendiri, keluarga, orang lain serta bangsa dan negara.
7. Serta adik-adikku (Yuli, Yusuf, dan Yani) yang telah memberikan dukungan, motivasi dan doa kepada penulis.



- 
8. Rekan satu tim Zirkon (Atin Nuryadin, Herman Aldila, dan Mohammad Abdullah) yang telah banyak membantu dan bekerja sama dalam riset ini.
  9. Teman seperjuangan mahasiswa Pascasarjana Fisika angkatan 2013 yang telah memberikan bantuan, dorongan dan doa, serta melengkapi keceriaan penulis.
  10. Segenap pihak yang berkontribusi dalam penyelesaian tesis ini yang tidak dapat penulis sebutkan satu per satu.

Penulis menyadari sepenuhnya atas keterbatasan ilmu pengetahuan dan kemampuan yang dimiliki, oleh karena itu penulis berharap akan menerima kritik dan saran yang bersifat membangun demi kesempurnaan penulisan tesis ini. Semoga penelitian ini dapat bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan serta memberikan inspirasi bagi pembaca untuk perkembangan yang lebih lanjut.

Surabaya, Juni 2015

Penulis



## DAFTAR ISI

HALAMAN PENGESAHAN.....	i
ABSTRAK.....	ii
ABSTRACT.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
DAFTAR ISI.....	vi
DAFTAR GAMBAR.....	viii
DAFTAR TABEL.....	ix
DAFTAR LAMPIRAN.....	x
<b>BAB 1 PENDAHULUAN</b>	
1.1. Latar Belakang.....	1
1.1. Perumusan Masalah.....	3
1.2. Tujuan Penelitian.....	3
1.3. Batasan Masalah.....	3
1.4. Manfaat Penelitian.....	4
<b>BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1. Zirkon( $ZrSiO_4$ ).....	5
2.2. Zirkonia ( $ZrO_2$ ).....	6
2.3. Alkali Fusion Zirkon.....	8
2.4. Metode Kopresipitasi.....	9
2.5. Kalsinasi.....	9
<b>BAB 3 METODE PENELITIAN</b>	
3.1. Persiapan Peralatan dan Bahan.....	11
3.1.1. Peralatan.....	11
3.1.2. Bahan.....	11
3.2. Prosedur Kerja.....	11
3.2.1. Preparasi Bahan Dasar.....	11
3.2.2. Sintesis Serbuk $ZrO_2$ .....	13
3.3. Karakterisasi Material.....	14
3.3.1. X-Ray Flourescence (XRF).....	14
3.3.2. X-Ray Diffractometer (XRD).....	14
3.3.3. DSC/ TGA.....	15



3.3.4.	FTIR.....	15
3.3.5.	PSA.....	15
3.3.6.	SEM.....	15
3.4.	Diagram Alir Penelitian.....	16
<b>BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN</b>		
4.1.	Preparasi Serbuk ZrO <sub>2</sub> .....	17
4.1.1.	Analisis Bahan Dasar.....	17
4.1.2.	Hasil Sintesis Serbuk ZrO <sub>2</sub> .....	19
4.2.	Analisis Data Difraksi Sampel Serbuk ZrO <sub>2</sub> dengan Variasi Suhu dan Waktu Kalsinasi.....	21
4.3.	Hasil Pengukuran PSA.....	25
4.4.	Morfologi Sampel Serbuk ZrO <sub>2</sub> setelah Kalsinasi.....	28
4.5.	Pembahasan.....	28
<b>BAB 5 KESIMPULAN</b>		
5.1.	Kesimpulan.....	33
5.2.	Saran.....	33
<b>DAFTAR PUSTAKA.....</b>		35
<b>LAMPIRAN.....</b>		39
<b>BIOGRAFI PENULIS.....</b>		53



## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2.1</b>	Pasir Sungai Mengandung Zirkon yang Telah Diseparasi Magnetik .....	5
<b>Gambar 2.2</b>	Tiga Bentuk Polimorf $ZrO_2$ .....	7
<b>Gambar 2.3</b>	Hasil XRD Sampel yang Dikalsinasi 500°C, 600°C, dan 700°C .....	10
<b>Gambar 3.1</b>	Pasir Zirkon Alam Kereng Pangi, Kalimantan Tengah .....	12
<b>Gambar 3.2</b>	Rangkuman Proses Sintesis Zirkonia.....	14
<b>Gambar 3.3</b>	Diagram Alir Penelitian.. .....	16
<b>Gambar 4.1</b>	Hasil Karakterisasi XRD Pasir Zirkon Alam Kereng Pangi .	18
<b>Gambar 4.2</b>	Hasil Alkali Fusion KOH dengan Pasir Zirkon Alam Kereng Pangi pada Suhu 700°C Selama 3jam .....	18
<b>Gambar 4.3</b>	Spektrum FTIR Sampel Kering Hasil Kopresipitasi.....	19
<b>Gambar 4.4</b>	Kurva DSC-TGA Sampel Kering Hasil Kopresipitasi.....	20
<b>Gambar 4.5</b>	Pola Difraksi Sampel Serbuk $ZrO_2$ dengan Variasi Suhu dan Waktu Kalsinasi .....	22
<b>Gambar 4.6</b>	Kurva Distribusi Ukuran Partikel Serbuk $ZrO_2$ yang Telah Dikalsinasi.....	27
<b>Gambar 4.7</b>	Morfologi Sampel Serbuk $ZrO_2$ Setelah Kalsinasi pada Suhu 625°C Selama 4 jam.....	28



## DAFTAR TABEL

<b>Tabel 4.1</b>	Prosentase Kandungan Unsur Dominan Hasil XRF pada Keadaan Awal (A), Setelah Separasi Magnetik (B), <i>Leaching</i> HCl 60-70°C (C) dan Hasil Akhir Kalsinasi (D).....	17
<b>Tabel 4.2</b>	Hasil Analisis Rietica Sampel Serbuk ZrO <sub>2</sub> pada Variasi Suhu dan Waktu Kalsinasi.....	23
<b>Tabel 4.3</b>	Hasil Analisis MAUD Sampel Serbuk ZrO <sub>2</sub> pada Variasi Suhu dan Waktu Kalsinasi.....	23
<b>Tabel 4.4</b>	Pengurangan Massa Sampel Serbuk ZrO <sub>2</sub> setelah Kalsinasi.....	24
<b>Tabel 4.5</b>	Hasil Pengukuran PSA pada Variasi Suhu dan Waktu Kalsinasi .....	25



## DAFTAR LAMPIRAN

<b>Lampiran A</b>	Data ICSD Analisis Data Difraksi Sinar-X Fasa $\text{ZrO}_2$ Tetragonal .....	39
<b>Lampiran B</b>	Data X-Ray Fluorescence (XRF) .....	41
<b>Lampiran C</b>	Analisis Estimasi Ukuran Kristal dengan Software MAUD...	45
<b>Lampiran D</b>	Analisis Volum Sel Satuan dengan Software Rietica .....	51



# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Zirkonia merupakan material keramik yang berbentuk oksida kristalin dari hasil ekstraksi pasir zirkon. Zirkonia memiliki beberapa keunggulan yaitu ketahanan yang tinggi terhadap panas, anti korosi, kerapatan dan kekerasan yang tinggi. Selain itu juga, zirkonia ( $ZrO_2$ ) merupakan salah satu material oksida yang mempunyai aplikasi optik yang luas seperti fotonik, filter interferometer dan pelapis cermin laser berdaya tinggi karena sifat kekerasannya, daya tembus optik, dan indeks bias yang tinggi (Liu *et al.*, 2008). Selain itu juga zirkonia ( $ZrO_2$ ) dapat digunakan di berbagai bidang kimia seperti keramik dan katalis (Hannink *et al.*, 2000).

Zirkonia bersifat polimorf, pada suhu yang sangat tinggi ( $>2370^\circ C$ ) bahan tersebut memiliki struktur kubik. Pada suhu menengah ( $1170^\circ C$ - $2370^\circ C$ ) memiliki struktur kristal tetragonal biasanya transformasi ini diikuti dengan penyusutan volume sekitar 3-5% (Bloor *et al.*, 1994), sedangkan pada suhu rendah ( $< 1170^\circ C$ ) memiliki struktur monoklinik (Zhu, 1998). Struktur fasa zirkonia penting untuk banyak material. Sebagai contoh, *tetragonal stabilized zirconia* merupakan salah satu struktur penting dalam keramik karena sifat mekanisnya yang baik seperti ketangguhan dari keretakan, kekerasan dan kekuatan. Selain memiliki keunggulan tersebut, zirkonia ( $ZrO_2$ ) juga memiliki kelemahan yaitu bentuk kristalnya tidak stabil sehingga sulit ditemukan dalam bentuk senyawa tunggal tetapi selalu berikatan dengan senyawa lain sehingga perlu dilakukan pemurnian (Priyono dan Febrianto, 2012).

Salah satu sumber zirkonia di alam adalah pasir zirkon ( $ZrSiO_4$ ). Pasir zirkon alam banyak ditemukan di Kepulauan Riau, Bangka Belitung, dan Pulau Kalimantan. Pulau Kalimantan merupakan salah satu wilayah deposit pasir zirkon yang cukup besar di Indonesia dengan cadangan pasir zirkon di Provinsi Kalimantan Tengah sekitar 5.410.484.720 ton (Sudjoko dan Triyono, 2008). Direktorat Jenderal Bea dan Cukai dalam surat nomor S-377/BC/2012 tertanggal 4 Mei 2012 telah melarang ekspor *raw material* mineral ke luar negeri antara lain



adalah bijih zirkon dan zirkonium silikat (Poernomo, 2012) artinya pasir zirkon alam tersebut harus diolah atau dimurnikan terlebih dahulu sebelum diekspor.

Pemurnian pasir zirkon alam perlu untuk meningkatkan nilai tambah dari pasir zirkon tersebut. Dalam pembuatan atau pemurnian serbuk zirkonia, dapat dilakukan dalam beberapa metode yaitu metode alkali fusion, metode klorinasi dan termal dissosiasi, dissosiasi dari alkaline oksida, metode plasma zirkonia (Priyono dan Febrianto, 2012), kopresipitasi, teknik sitrat, hidrotermal, *electrodeposition*, *solvothetmal*, dan sol-gel (Kumar *et al.*, 2015). Pada penelitian ini digunakan penggabungan metode alkali fusion dan metode kopresipitasi.

Alkali fusion yaitu mereaksikan zirkon dan basa dengan perbandingan mol tertentu pada suhu tinggi. Alkali fusion potassium hidroksida (KOH) dengan pasir zirkon alam bertujuan untuk melepaskan ikatan  $\text{SiO}_2$  dari  $\text{ZrSiO}_4$ . Selain itu juga, KOH berfungsi menurunkan temperatur dekomposisi  $\text{ZrO}_2$  dan  $\text{SiO}_2$  (Abdelkader *et al.*, 2008). Alkali fusion terhadap konsentrat zirkon memberikan fleksibilitas yang baik, sederhana dan membutuhkan modal dan biaya operasi yang murah karena tidak memerlukan peralatan dan bahan reaksi yang mahal (Dutra *et al.*, 2012). Metode kopresipitasi digunakan untuk mensintesis nanostruktur serbuk  $\text{ZrO}_2$ , keuntungan utama dari metode ini adalah relatif ekonomis dan dapat digunakan untuk membuat nanoserbuk dalam skala besar (Prasad *et al.*, 2011).

Dalam industri diperlukan sifat unggul dari suatu bahan, dalam hal ini adalah  $\text{ZrO}_2$ . Sifat unggul suatu bahan salah satunya dapat diketahui dari struktur kristalnya. Struktur kristal dipengaruhi proses pengolahan salah satunya adalah perlakuan panas. Perlakuan panas bermacam-macam yaitu *annealing*, *sintering*, hidrolisis, pirolisis, dan kalsinasi. Pada zirkonia pembentukan fasa kristal diperoleh melalui kalsinasi.

Pada penelitian sebelumnya (Kumar *et al.*, 2015) diperoleh pengaruh tiga variasi suhu kalsinasi dengan waktu penahanan 3 jam terhadap transformasi fasa zirkonia yang disintesis dengan metode sol-gel yaitu untuk suhu kalsinasi  $500^\circ\text{C}$  terbentuk fasa tetragonal dengan lima puncak difraksi, untuk suhu kalsinasi  $600^\circ\text{C}$  terbentuk fasa tetragonal (73%) dan monoklinik (27%), dan untuk suhu kalsinasi  $700^\circ\text{C}$  terbentuk fasa monoklinik (64%) dan tetragonal (36%). Pada penelitian



tersebut tidak ada variasi waktu penahanan kalsinasi oleh karenanya penting untuk dilakukan riset tentang kebergantungan fasa  $\text{ZrO}_2$  pada suhu dan waktu kalsinasi.

## **1.2 Rumusan Masalah**

Berdasarkan latar belakang di atas, maka permasalahan yang akan dipecahkan adalah:

- a. Bagaimana membuat sampel  $\text{ZrO}_2$  dari pasir zirkon Kereng Pangi dengan metode alkali fusion dan kopresipitasi.
- b. Bagaimana variasi suhu dan waktu kalsinasi mempengaruhi pembentukan fasa  $\text{ZrO}_2$  dan mikrostruktur kristal  $\text{ZrO}_2$ .
- c. Bagaimana memperoleh suhu kalsinasi dan waktu penahanan yang terbaik untuk menghasilkan lebih banyak fasa kristal  $\text{ZrO}_2$  dengan ukuran kristal yang bervariasi.

## **1.3 Tujuan Penelitian**

Penelitian ini bertujuan untuk :

- a. Mengamati proses pembentukan fasa  $\text{ZrO}_2$  terhadap variasi suhu kalsinasi dan waktu penahanan.
- b. Mempelajari mikrostruktur kristal  $\text{ZrO}_2$  akibat variasi suhu kalsinasi dan waktu penahanan.
- c. Memperoleh suhu kalsinasi dan waktu penahanan terbaik untuk pembentukan fasa kristal  $\text{ZrO}_2$  dengan ukuran kristal yang bervariasi.

## **1.4 Batasan Masalah**

Batasan masalah dari penelitian ini adalah:

- a. Bahan dasar pada penelitian ini adalah pasir zirkon alam Kereng Pangi Kalimantan Tengah.
- b. Serbuk  $\text{ZrO}_2$  yang akan dihasilkan dalam penelitian ini adalah sampel kering hasil kopresipitasi  $\text{NH}_4\text{OH}$  pada pH 10 yang dikalsinasi dengan variasi suhu dan waktu penahanan.
- c. Variasi suhu kalsinasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah  $575^\circ\text{C}$ ,  $625^\circ\text{C}$ ,  $675^\circ\text{C}$ , dan  $725^\circ\text{C}$  dan variasi waktunya adalah 3, 4, dan 5 jam.



### 1.5 Manfaat Penelitian

Dari penelitian ini diharapkan memberikan nilai tambah material alam khususnya pasir zirkon Kereng Pangi, memberikan referensi data suhu kalsinasi dan waktu penahanan terbaik pembentukan fasa  $\text{ZrO}_2$  yang disintesis dari bahan alam serta memberikan alternatif sintesis  $\text{ZrO}_2$  yang lebih murah dan mudah.



## BAB 2

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ )

Zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) merupakan mineral aksesori yang banyak ditemukan pada batuan beku hasil pembekuan magma. Selain pada batuan beku zirkon juga ditemukan pada batuan sedimen namun dalam jumlah yang sedikit. Zirkon sering ditemukan bersama mineral *ilmenite*, *rutile*, *monazite*, *leucoxene*, dan *garnet* pada pasir sungai dan pantai dengan kandungan utama besi dan titanium (Biswas *et al.*, 2010). Gambar 2.1 berikut merupakan pasir sungai yang mengandung zirkon.



**Gambar 2.1.** Pasir Sungai Mengandung Zirkon yang Telah Diseparasi Magnet

Sifat kimia dan fisika dari zirkon dapat ditentukan dari struktur kristalnya atau sistem kristalnya. Sistem kristal zirkon dapat berupa monoklinik, heksagonal dan tetragonal. Zirkon memiliki sifat tahan korosi dan stabil pada suhu tinggi dengan titik lebur sekitar  $2550^{\circ}\text{C}$ . Massa jenis zirkon berkisar antara  $4,6 \text{ gr/cm}^3$  sampai dengan  $5,8 \text{ gr/cm}^3$ . Umumnya zirkon memiliki warna yang bervariasi putih bening, kuning, kehijauan, coklat kemerahan, kuning kecoklatan hingga



gelap. Zirkon tidak larut dalam air namun larut dalam larutan asam dan mengendap dalam larutan basa (Schuiling, 1976).

## 2.2 Zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ )

Zirkonia merupakan material keramik yang berbentuk oksida kristalin dari hasil ekstraksi pasir zirkon. Zirkonia memiliki beberapa keunggulan yaitu ketahanan yang tinggi terhadap panas, anti korosi, kerapatan dan kekerasan yang tinggi. Selain itu juga, zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ ) merupakan salah satu material oksida yang mempunyai aplikasi optik yang luas seperti fotonik, filter interferometer dan pelapis cermin laser berdaya tinggi karena sifat kekerasannya, daya tembus optik, dan indeks bias yang tinggi (Liu *et al.*, 2008). Selain memiliki keunggulan tersebut, zirkonia juga memiliki kelemahan yaitu bentuk kristalnya tidak stabil sehingga sulit ditemukan dalam bentuk senyawa tunggal ( $\text{ZrO}_2$ ) tetapi selalu berikatan dengan senyawa lain sehingga perlu dilakukan pemurnian (Priyono dan Febrianto, 2012).

Salah satu sumber zirkonia di alam yaitu pasir zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) yang tersebar di Kepulauan Riau, Bangka Belitung dan Kalimantan (Sudjoko dan Triyono, 2008). Sumber utama penghasil zirkonia adalah zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) yang terdapat pada pasir zirkon dan *baddeleyite* ( $\text{ZrO}_2$ ). Untuk menghasilkan zirkonia dari zirkon tentunya harus dilakukan pemurnian sedangkan pada *baddeleyite* tidak perlu dilakukan pemurnian lagi (Ardiansyah, 2011).

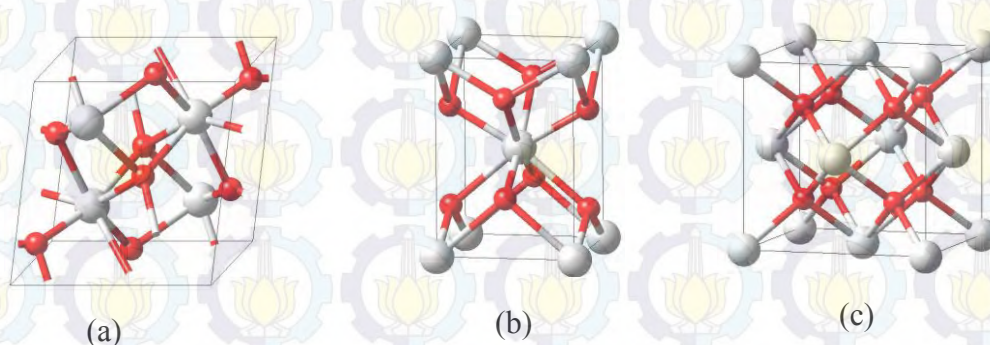
Dalam pembuatan atau pemurnian serbuk zirkonia, dapat dilakukan dalam beberapa metode yaitu (Priyono dan Febrianto, 2012):

1. Metode fusing dengan menggunakan garam alkali.
2. Metode klorinasi dan termal dissosiasi.
3. Metode dissosiasi dari alkaline oksida.
4. Metode plasma zirkonia.

Pada dasarnya zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ ) memiliki struktur kristal flourite yang mana untuk kationnya berdasarkan struktur FCC (*face center cubic*) dan semua interstisi tetrahedralnya diisi oleh anionnya. Namun pada kenyataannya terdapat tiga sistem kristal yang berbeda dalam senyawa zirkonia atau sering disebut



dengan polimorf. Ketiga sistem kristal tersebut adalah kubik, tetragonal dan monoklinik seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.2 (Material Design, 2009) dimana terdapat perbedaan simetri kristal seperti jarak antar atom tetapi bilangan koordinasi ionnya tidak berbeda (Chiang *et al.*, 1997). Bentuk polimorf dari zirkonia tersebut dipengaruhi oleh suhu dimana untuk kubik suhunya diatas 2370°C, tetragonal antara 1170°C sampai dengan 2370°C, dan monoklinik dibawah 1170°C (Zhu, 1998).



**Gambar 2.2.** Tiga Bentuk Polimorf dari  $\text{ZrO}_2$  (a) Monoklinik, (b) Tetragonal, (c) Kubik

Metastabil tetragonal- $\text{ZrO}_2$ , pertama kali ditemukan oleh O.Ruff dan F.Ebert pada tahun 1929. Berdasarkan pada estimasi kelebihan energi bebas pada transisi tetragonal ke monoklinik, R. Garvie mempertimbangkan bahwa adanya zirkonia tetragonal bergantung pada ukuran kristal dalam peursor serbuk, akan tetapi bertentangan dengan data eksperimen yang diperoleh kemudian (Garvie, 1978). Ukuran rata-rata prekursor juga mempengaruhi mekanisme dan kinetika pembentukan fasa zirkonia. Berdasarkan literatur, kestabilan fasa zirkonia suhu tinggi dapat dicapai pada suhu rendah oleh prekursor yang disintesis dengan metode yang sesuai. Alasan kestabilan juga karena adanya residu gugus  $-\text{OH}$  dan ketakmurnian sampai suhu tinggi serta vakansi pada struktur (Kurapova and Konakov, 2014). Pada penambahan material oksida seperti  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , dan  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , transformasi suhu  $\text{ZrO}_2$  untuk membentuk fase kristal yang berbeda dapat diturunkan (Garcia *et al.*, 2006).

Pada fasa tetragonal bilangan koordinasi dari kation  $\text{Zr}^{4+}$  adalah 8. Fasa tetragonal dalam nanokristal  $\text{ZrO}_2$  dapat distabilkan pada temperatur ruang



dibawah ukuran kritis 10 nm (untuk isolasi, tunggal, regangan bebas nanopartikel) atau 30 nm (dikaitkan dengan penyatuan kekristalan  $\text{ZrO}_2$ ). Dalam kasus bulk, kestabilan fasa tetragonal telah dilengkapi oleh prosentase kekosongan ion oksigen oleh doping ketakmurnian tri-, tetra-, dan *penta-valent* dalam kisi  $\text{ZrO}_2$ . Faktanya kestabilan struktur tetragonal dari nanokristal  $\text{ZrO}_2$  kemungkinan berkaitan dengan adanya generasi dari kelebihan kekosongan ion oksigen pada ukuran nano (Shukla and Seal, 2005).

### 2.3 Alkali Fusion Zirkon

Zirkon merupakan salah satu senyawa yang paling stabil, oleh karenanya dekomposisi zirkon tidak mudah dilakukan baik secara kimia maupun fisika. Pada tekanan atmosfer, zirkon akan terdekomposisi menjadi  $\text{ZrO}_2$  dan  $\text{SiO}_2$  hanya pada suhu di atas  $1690^\circ\text{C}$ , sehingga perlu senyawa katalis untuk menurunkan suhu dekomposisi tersebut. Salah satu metode yang dilakukan untuk menurunkan suhu dekomposisi zirkon adalah alkali fusion. Alkali fusion yaitu mereaksikan zirkon dan basa dengan perbandingan mol tertentu pada suhu tinggi (Abdelkader *et al.*, 2008).

Zirkon dapat dengan mudah diuraikan dengan alkali fusion pada titik leleh, menjadi orthosilikat dan ortozirkonat atau logam zirkonium silikat (Manhique, 2003). Pada dasarnya proses alkali fusion terhadap pasir zirkon adalah untuk melepaskan ikatan komponen  $\text{SiO}_2$  dalam mineral zirkon. Komponen  $\text{SiO}_2$  dalam mineral zirkon membentuk ikatan kimia yang kuat sehingga tidak dapat dipisahkan secara fisik maupun dilarutkan dengan menggunakan pelarut yang umum (Sulistiyono dan Sajuti, 1996). Dengan menggunakan bantuan basa dan proses pada suhu peleburan yang tinggi, maka ikatan  $\text{SiO}_2$  dapat lepas dari mineral zirkon kemudian berikatan dengan basa. Dengan terlepasnya ikatan tersebut maka diperoleh suatu senyawa yang akan lebih mudah untuk dilarutkan. Alkali fusion terhadap konsentrat zirkon memberikan fleksibilitas yang baik, sederhana dan membutuhkan modal dan biaya operasi yang murah karena tidak memerlukan peralatan dan bahan reaksi yang mahal (Dutra *et al.*, 2012).



## 2.4 Metode Kopresipitasi

Kopresipitasi merupakan salah satu metode yang sering digunakan dalam teknik sintesis material dengan struktur nano. Dalam metode kopresipitasi, garam logam anorganik larut dalam air. Kation logam dalam air ada dalam bentuk jenis logam hidrat. Jenis ini terhidrolisis dengan penambahan larutan dasar seperti NaOH atau  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Mazdisyani, 1982). Jenis yang terhidrolisis berkondensasi satu dengan yang lainnya membentuk logam hidroksida atau endapan logam hidro oksida pada peningkatan konsentrasi ion  $\text{OH}^-$  dalam larutan. Endapan kemudian dicuci, disaring, dan dikeringkan. Sesudah itu, serbuk kering dikalsinasi untuk memperoleh fasa kristal logam oksida. Keuntungan utama dari metode ini adalah relatif ekonomis dan dapat digunakan untuk membuat nanoserbuk dalam skala besar. Kekurangan metode ini adalah ketidakmampuan mengontrol ukuran partikel dan akhirnya partikel-partikel tersebut cenderung membentuk gumpalan (Prasad *et al*, 2011).

## 2.5 Kalsinasi

Proses kalsinasi didefinisikan sebagai pengerjaan bijih pada temperatur tinggi tetapi masih di bawah titik leleh tanpa disertai penambahan reagen dengan maksud untuk mengubah bentuk senyawa dalam konsentrat. Tahap awal proses kalsinasi merupakan reaksi dekomposisi secara endotermik dan berfungsi untuk melepaskan gas-gas dalam bentuk karbonat atau hidroksida sehingga menghasilkan serbuk dalam bentuk oksida dengan kemurnian yang tinggi (Afza, 2011).

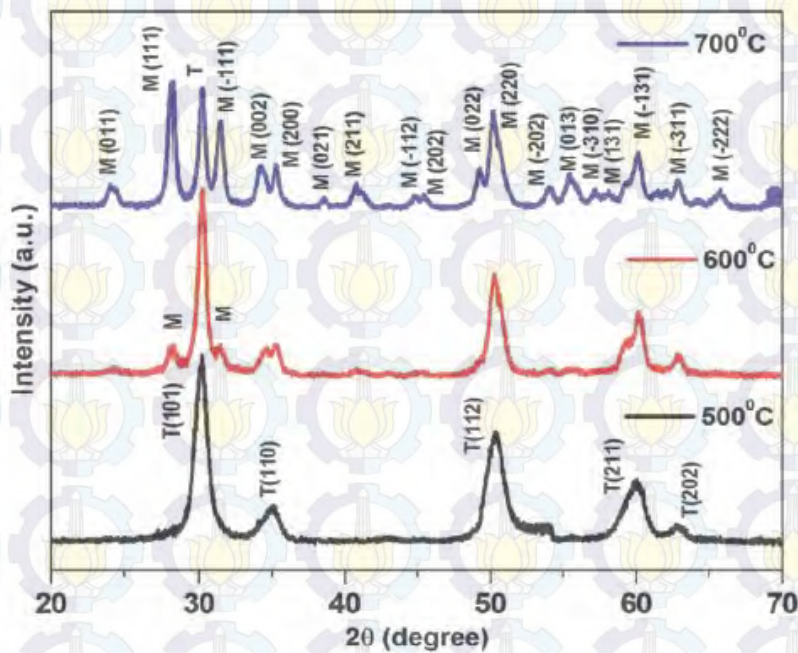
Kalsinasi diperlukan sebagai penyiapan serbuk untuk diproses lebih lanjut dan juga untuk mendapatkan ukuran partikel yang optimum serta menguraikan senyawa-senyawa dalam bentuk garam atau dihidrat menjadi oksida, membentuk fase Kristal. Peristiwa yang terjadi selama proses kalsinasi antara lain (Reed, 1988):

1. Pelepasan air bebas ( $\text{H}_2\text{O}$ ) dan terikat ( $\text{OH}$ ) berlangsung sekitar suhu  $100^\circ\text{C}$  hingga suhu  $300^\circ\text{C}$ .



2. Pelepasan gas-gas, seperti :  $\text{CO}_2$  berlangsung sekitar suhu  $600^\circ\text{C}$  dan pada tahap ini disertai terjadinya pengurangan berat yang cukup berarti.
3. Pada suhu lebih tinggi, sekitar  $800^\circ\text{C}$  struktur kristalnya sudah terbentuk, dimana pada kondisi ini ikatan diantara partikel serbuk belum kuat dan mudah lepas.

Sachin Kumar dan kawan-kawan telah melakukan penelitian tentang pengaruh variasi suhu kalsinasi dengan waktu penahanan 3 jam terhadap tranformasi fase, struktur dan sifat optik dari zirkonia nanostuktur yang disintesis dengan metode sol gel. Terdapat tiga variasi suhu kalsinasi yaitu  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ , dan  $700^\circ\text{C}$ . Untuk suhu kalsinasi  $500^\circ\text{C}$  terbentuk fase tetragonal dengan lima puncak difraksi pada sudut  $2\theta$  yaitu  $30.2^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $50.4^\circ$ ,  $60^\circ$ , dan  $62.9^\circ$  ditunjukkan pada Gambar 2.3, diameter nanostrukturnya diperoleh 8 nm, serta untuk sifat optiknya diperoleh energi gapnya ( $E_g$ ) sebesar 5,1 eV. Untuk suhu kalsinasi  $600^\circ\text{C}$  terbentuk fase tetragonal (73%) dan monoklinik (27%), diameter nanostrukturnya 17 nm, dan energi gapnya ( $E_g$ ) sebesar 4,3 eV. Terakhir untuk suhu kalsinasi  $700^\circ\text{C}$  terbentuk fase monoklinik (64%) dan tetragonal (36%), diameter nanostrukturnya 10 nm, dan energi gapnya ( $E_g$ ) sebesar 4,8 eV.



**Gambar 2.3.** Hasil XRD Sampel yang Dikalsinasi pada Suhu  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ , dan  $700^\circ\text{C}$



## BAB 3

### METODE PENELITIAN

Tujuan dari penelitian ini adalah sintesis dan karakterisasi serbuk  $\text{ZrO}_2$  berdasarkan variasi suhu dan waktu kalsinasi. Metode penelitian ini akan diuraikan menjadi 3 bagian, yaitu (1) persiapan alat dan bahan, (2) prosedur kerja (3) karakterisasi material dengan peralatan XRF, XRD, DSC/TGA, FTIR, PSA, dan SEM.

#### 3.1. Persiapan Peralatan dan Bahan

##### 3.1.1 Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain *hotplate stirrer ciramec*, *magnetic stirrer bar*, *planetary ball mill*, bola zirconia, timbangan digital *O'haus PA214*, kertas pH, *furnace* listrik Thermolyne BenchTop Muffle 1200, oven, dan *ultrasonic cleaner*. Sedangkan peralatan yang digunakan untuk karakterisasi adalah *Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis* (DSC/TGA), Spektrometer *X-Ray Fluorescence* (XRF), Difraktometer Sinar-X (XRD), Spektrometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR), *Particle Size Analyzer* (PSA), dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

##### 3.1.2 Bahan

Bahan dasar yang digunakan dalam penelitian ini adalah pasir zirkon alam Kereng Pangi Kalimantan Tengah, potassium hidroksida (KOH), asam klorida (HCl) (LIPI, HCl 37%), amonium hidroksida ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) dan aquades.

#### 3.2. Prosedur Kerja

##### 3.2.1. Preparasi Bahan Dasar

Bahan dasar yang digunakan untuk sintesis serbuk  $\text{ZrO}_2$  adalah pasir zirkon alam Kereng Pangi Kalimantan Tengah, seperti yang ditunjukkan Gambar 3.1. Serbuk  $\text{ZrO}_2$  disintesis dengan metode alkali fusion dan kopresipitasi, sebelumnya dilakukan preparasi bahan dasar sampel pasir zirkon alam terlebih dahulu. Langkah awal sampel pasir zirkon alam dikarakterisasi dengan XRF



untuk mengetahui kandungan unsur yang dominan. Zirkon merupakan material yang bersifat nonmagnetik, sehingga dilakukan separasi magnetik untuk memisahkan pengotor yang bersifat magnetik menggunakan magnet permanen. Pasir zirkon kemudian dicuci dengan air menggunakan *ultrasonic cleaner* selama 30 menit. Pencucian dengan air untuk bertujuan untuk menghilangkan material-material pengotor organik. Setelah dicuci dan dikeringkan, sampel pasir diuji menggunakan XRF untuk mengetahui penurunan kadar material magnetik setelah diseparasi magnetik.



**Gambar 3.1.** Pasir Zirkon Alam Kereng Pangi, Kalimantan Tengah

Pasir zirkon dihaluskan dengan metode *wet milling* yang menggunakan medium alkohol selama 1 jam dengan kecepatan 180 putaran per menit (ppm) dengan bola zirkon. Pasir kemudian dikeringkan menggunakan *hot plate* pada suhu 50°C, kemudian sampel pasir dimasukkan ke dalam larutan HCl 2 M, diaduk selama 30 menit dan direndam selama 24 jam untuk mengurangi pengotor terutama unsur Fe yang masih tersisa. Perbandingan pasir zirkon dan HCl adalah 1 g : 30 ml. Setelah perendaman selesai, sampel pasir disaring dan kemudian dimasukan kembali ke dalam larutan HCl 10,15 M dengan perbandingan yang sama seperti pada perendaman pada HCl 2 M, dan diaduk dengan pemanasan pada suhu 60-70°C selama 3 jam dengan tujuan untuk mengurangi unsur pengotor Ti. Sampel kemudian dicuci dengan menggunakan aquades beberapa kali sampai pH mencapai  $\pm 7$  dan kemudian dikeringkan. Setelah itu, dilakukan karakterisasi



XRF lagi untuk mengetahui penurunan kadar unsur-unsur pengotor dalam sampel pasir.

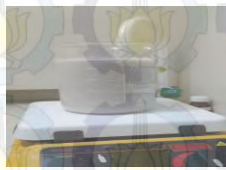
### 3.2.2. Sintesis Serbuk $\text{ZrO}_2$

Sintesis serbuk  $\text{ZrO}_2$  dilakukan dengan metode alkali fusion dan kopresipitasi. Metode alkali fusion yaitu mereaksikan pasir hasil preparasi dengan KOH pada suhu  $700^\circ\text{C}$  selama 3 jam dengan perbandingan massa KOH: massa pasir zirkon alam sebesar 1,5:1 setelah itu dilakukan pencucian dengan aquades sebanyak tiga kali. Setiap pelindian digunakan aquades sebanyak 300 ml untuk setiap 10 g hasil reaksi. Pelindian dilakukan dengan memasukkan hasil reaksi dalam gelas beker 500 mL berpengaduk *magnetic stirrer bar*, kemudian diletakkan pada *hotplate stirrer Ciramec* dengan kecepatan pengadukan sebesar 200 rpm selama 30 menit. Sampel tersebut kemudian diambil residunya dan dikeringkan. Selanjutnya dilakukan *leaching* HCl 30% sebanyak 300 ml untuk setiap 10 gr sampel pada suhu  $80\text{--}90^\circ\text{C}$  selama 30 menit hingga terbentuk larutan berwarna kuning yang mengandung gel. Hasil *leaching* HCl kemudian disaring dengan kertas saring untuk memisahkan larutan dan gel. Larutan yang diperoleh kemudian diendapkan (kopresipitasi) dengan amonium hidroksida ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) pada pH 10, hasil endapan kemudian disaring dan dicuci sampai pH 7 selanjutnya dikeringkan. Sampel kering hasil pengendapan, kemudian dikarakterisasi dengan DSC/TGA untuk menentukan suhu kalsinasi dan FTIR untuk mengetahui ikatan kimia yang terbentuk pada sampel sebelum kalsinasi. Setelah dilakukan karakterisasi tersebut, sampel dikalsinasi dengan variasi suhu dan waktu penahanan. Rangkuman proses sintesis serbuk  $\text{ZrO}_2$  ditunjukkan gambar 3.2.





Hasil alkali fusion



Pelindian dengan air



Leaching HCl



Kopresipitasi



Penyaringan hasil kopresipitasi



Sampel kering hasil kopresipitasi



Sampel serbuk  $ZrO_2$  kalsinasi  $625^\circ C$  4 jam

**Gambar 3.2.** Rangkuman Proses Sintesis Zirkonia

### 3.3. Karakterisasi Material

#### 3.3.1. *X-Ray Fluorescence (XRF)*

*X-Ray Fluorescence (XRF)* digunakan untuk mengetahui komposisi elemen pasir zirkon sebagai bahan dasar sampel berbasis material alam, melihat perubahan kandungan unsur Zr dalam pasir zirkon alam setelah separasi magnetik, setelah *leaching* HCl, dan untuk mengetahui tingkat kemurnian sampel serbuk  $ZrO_2$  yang dihasilkan.

#### 3.3.2. *X-Ray Diffractometer (XRD)*

Sampel pasir zirkon alam setelah separasi magnetik dikarakterisasi dengan XRD untuk mengetahui fase apa yang ada pada pasir. Selain itu karakterisasi XRD juga akan dilakukan setelah alkali fusion KOH dengan pasir untuk mengetahui fase yang terbentuk. Karakterisasi XRD selanjutnya yaitu setelah sampel kering hasil pengendapan dikalsinasi dengan variasi suhu dan waktu penahanan. Fasa-fasa yang terbentuk pada pola difraksi sinar X dianalisis kualitatif dengan perangkat lunak Match!, analisis rietveld dengan perangkat lunak *rietica* dan estimasi ukuran kristal rata-rata dianalisis dengan perangkat lunak MAUD.



### 3.3.3. DSC/TGA

Sampel kering hasil pengendapan  $\text{NH}_4\text{OH}$  sebelum dikalsinasi terlebih dahulu dilakukan karakterisasi DSC/TGA untuk mengetahui perubahan massa dan perubahan fasa sebagai fungsi suhu yang akan dijadikan referensi suhu kalsinasi. DSC/TGA dilakukan di Laboratorium COE (*Center of Energy*) LPPM ITS Surabaya. Pengukuran dilakukan pada rentang suhu 20-1200°C dengan kelajuan kenaikan suhu sebesar 25°C/menit.

### 3.3.4. FTIR

Sampel kering hasil pengendapan  $\text{NH}_4\text{OH}$  sebelum dikalsinasi bersifat amorf, sehingga untuk melihat ikatan kimia dan struktur molekul dari sampel tersebut dilakukan karakterisasi *Fourier Transform InfraRed Spektroskopi* (FTIR).

### 3.3.5. PSA

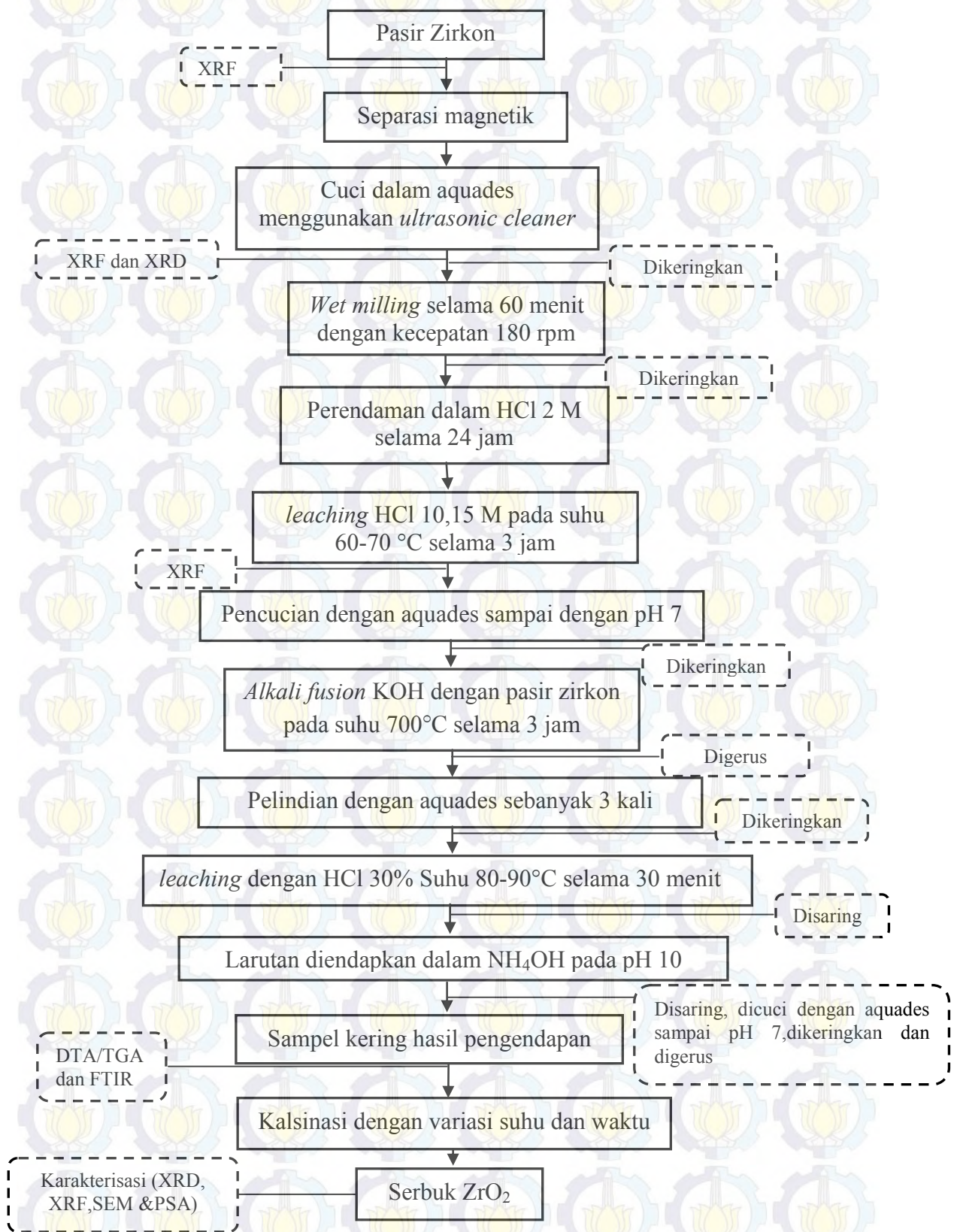
Analisis ukuran partikel zirkonia pada penelitian ini menggunakan *Particle Size Analyzer* (PSA) Malvern Zetasizer Nano ZS yang ada di Laboratorium Fisika ITS Surabaya. Sebelum dilakukan analisis menggunakan PSA, serbuk zirkonia dipreparasi terlebih dahulu dengan cara memasukan serbuk zirkonia ke dalam air sebagai pendispersi, dan kemudian ditambahkan sekitar 0.01% sabun cair sebagai surfaktan. Agar aglomerasi partikel zirkonia terdispersi, digunakan *ultrasonic cleaner* sebagai alat pendispersi.

### 3.3.6. SEM

Pengamatan mikrostruktur dilakukan dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Tujuan dilaksanakannya karakterisasi menggunakan SEM dalam penelitian ini adalah untuk melihat morfologi sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$ .



### 3.4. Diagram Alir Penelitian



**Gambar 3.3.** Diagram Alir Penelitian



## BAB 4

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Preparasi Serbuk $\text{ZrO}_2$

##### 4.1.1. Analisis Bahan Dasar

Bahan dasar pembuatan sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  adalah pasir zirkon alam Kereng Pangi, Kalimantan Tengah. Proses sintesis serbuk  $\text{ZrO}_2$  adalah separasi magnetik, *leaching* HCl pada suhu 60-70°C selama 3 jam, alkali fusion pada suhu 700°C selama 3 jam, *leaching* HCl pada suhu 80-90°C selama 30 menit, pengendapan dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$  pada pH 10. Hasil karakterisasi *X-ray fluorescence* (XRF) pada pasir zirkon alam Kereng Pangi ditunjukkan pada Tabel 4.1 dari keadaan awal, setelah separasi magnetik, *leaching* HCl pada suhu 60-70°C, dan hasil akhir kalsinasi.

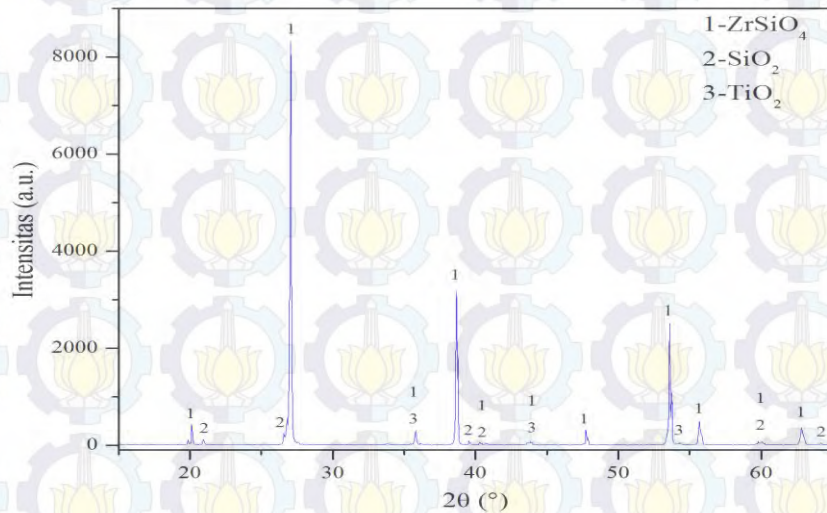
**Tabel 4.1** Prosentase Kandungan Unsur Dominan Hasil XRF pada Keadaan Awal (A), Setelah Separasi Magnetik (B), *Leaching* HCl 60-70°C (C) dan Hasil Akhir Kalsinasi (D).

Unsur	A	B	C	D
Zr	70,00	90,90	95,20	96,10
Ti	19,40	3,59	1,29	1,26
Fe	6,34	0,28	0,10	0,18
Hf	1,23	1,27	1,41	1,57
Si	0,50	2,99	1,00	-

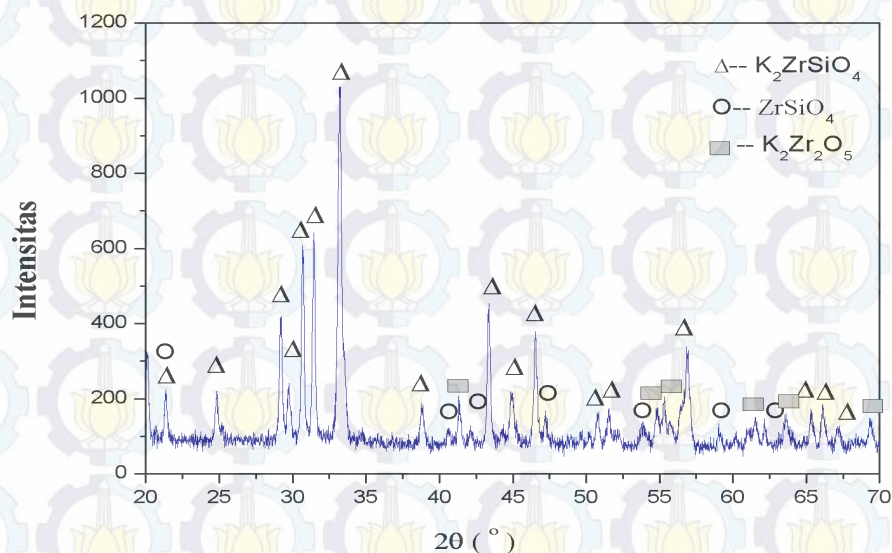
Hasil XRF di atas menunjukkan *leaching* HCl sekitar suhu 60-70°C dapat mengurangi kandungan Ti dan Si tetapi masih belum bisa menghilangkannya. Selain dikarakterisasi dengan XRF, pasir zirkon alam juga dikarakterisasi dengan *X-ray diffraction* (XRD). Hasil analisis kualitatif pada Gambar 4.1 menunjukkan bahwa pasir zirkon alam mengandung senyawa  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ , dan  $\text{SiO}_2$ . Analisis ini bersesuaian dengan hasil XRF pada Tabel 4.1, dimana unsur pengotor Ti dan Si masih ada. Oleh karena itu, digunakan metode alkali fusion yaitu mereaksikan pasir zirkon alam dengan senyawa alkali KOH pada suhu 700°C selama 3 jam. Metode alkali fusion selain bertujuan untuk



melepaskan ikatan  $\text{SiO}_2$  dalam mineral zirkon juga berfungsi untuk menurunkan suhu dekomposisi zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) (Abdelkader *et al.*, 2008). Hasil karakterisasi XRD alkali fusion ditunjukkan pada Gambar 4.2.



**Gambar 4.1.** Hasil Karakterisasi XRD Pasir Zirkom Alam Kereng Pangi



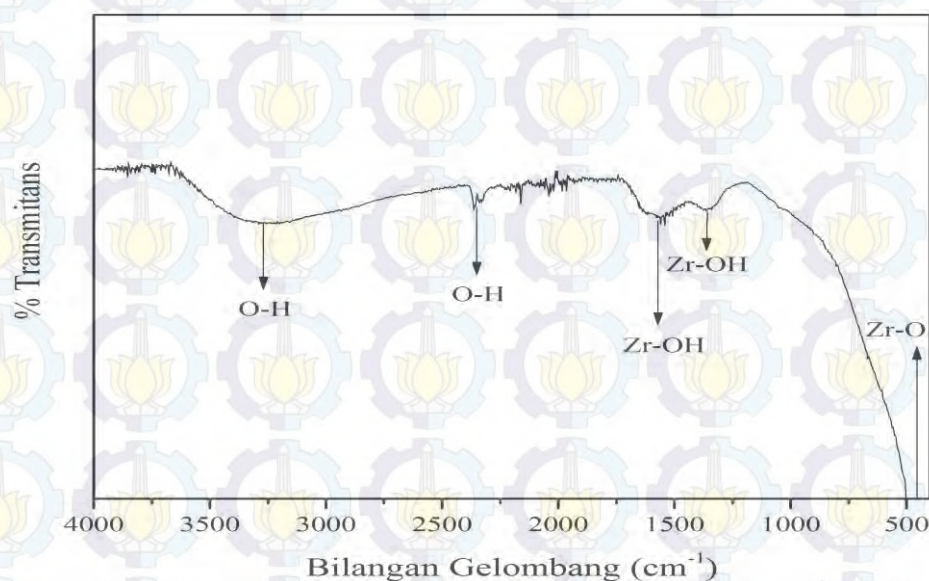
**Gambar 4.2.** Hasil Alkali Fusion KOH dengan Pasir Zirkon Alam Kereng Pangi pada Suhu  $700^\circ\text{C}$  selama 3 Jam



Gambar 4.2 menunjukkan bahwa puncak-puncak difraksi yang terbentuk adalah  $K_2ZrSiO_4$ ,  $ZrSiO_4$ , dan  $K_2Zr_2O_5$ . Senyawa yang terbentuk hasil alkali fusion tersebut, menunjukkan bahwa  $ZrSiO_4$  sebagian bereaksi dengan KOH membentuk  $K_2ZrSiO_4$  dan  $K_2Zr_2O_5$ , sedangkan sebagian lagi tidak terjadi reaksi dan tetap membentuk senyawa  $ZrSiO_4$ . Pada senyawa  $K_2Zr_2O_5$  ikatan  $SiO_2$  lepas dari mineral zirkon kemudian berikatan dengan basa. Dengan terlepasnya ikatan tersebut maka diperoleh suatu senyawa yang akan lebih mudah untuk dilarutkan. Pada proses ini pengotor Si masih ada, sehingga dilakukan proses selanjutnya yaitu melarutkan pasir hasil alkali fusion ke dalam HCl 30% pada suhu sekitar 80-90°C selama 30 menit. Pada tahap ini sebagian larutan berubah menjadi gel, kemudian gel dan larutan kuning dipisahkan dengan kertas saring. Filtrat hasil penyaringan kemudian diendapkan (kopresipitasi) dengan amonia ( $NH_4OH$ ) pada pH 10, hasil endapan dicuci sampai pH 7 dan dikeringkan.

#### 4.1.2. Hasil Sintesis Serbuk $ZrO_2$

Sampel kering hasil kopresipitasi bersifat amorf, sehingga untuk mengetahui ikatan kimia yang terbentuk pada sampel tersebut dilakukan karakterisasi FTIR dengan hasil seperti yang ditunjukkan gambar 4.3.

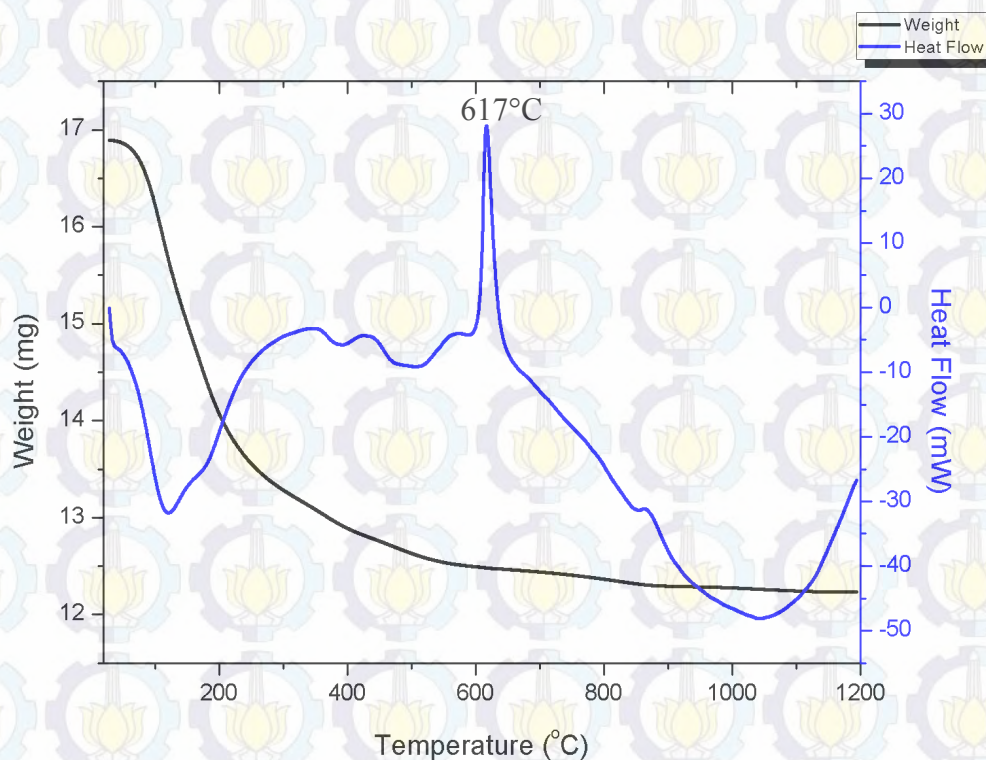


**Gambar 4.3.** Spektrum FTIR Sampel Kering Hasil Kopresipitasi



Hasil karakterisasi FTIR pada Gambar 4.3 di atas menunjukkan bahwa ikatan kimia yang terbentuk pada sampel adalah  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ . Pada kurva ini lebar puncak dari bilangan gelombang  $3400\text{ cm}^{-1}$  ke  $2400\text{ cm}^{-1}$  ditandai dengan adanya vibrasi regangan O-H yang mengindikasikan adanya struktur air dan penyerapan air. Absorpsi dari bilangan gelombang  $1500\text{ cm}^{-1}$  sampai  $1350\text{ cm}^{-1}$  berhubungan dengan vibrasi ikatan Zr-OH sedangkan absorpsi pada rentang  $450\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  terjadi vibrasi Zr-O (Isfahani *et al.*, 2012).

Untuk menghasilkan serbuk  $\text{ZrO}_2$  kristalin, sampel kering hasil pengendapan (kopresipitasi) dikalsinasi terlebih dahulu. Penentuan suhu kalsinasi dilakukan dengan karakterisasi *Differential Scanning Calorimeter* (DSC) dan *Thermogravimetry Analyzer* (TGA). Hasil DSC/TGA yang ditunjukkan oleh Gambar 4.4.



**Gambar 4.4.** Kurva DSC-TGA Sampel Kering Hasil Kopresipitasi (ket: hitam adalah kurva TGA, dan biru adalah kurva DSC)



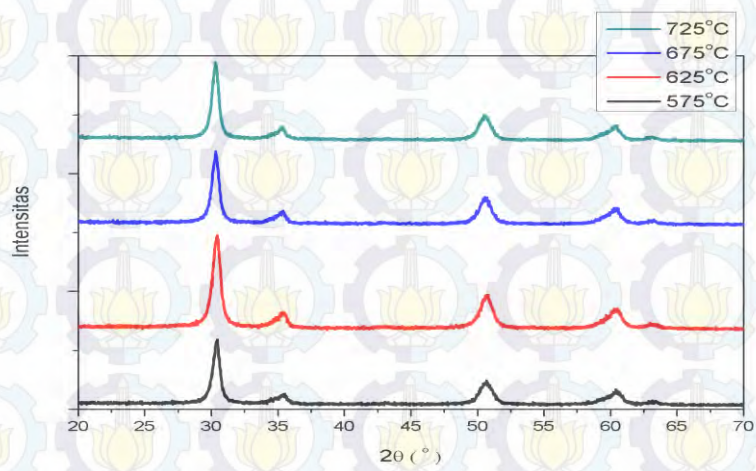
Kurva TGA menunjukkan bahwa terjadi pengurangan massa yang signifikan pada rentang suhu 25°C sampai dengan suhu 500°C yaitu sekitar 24 %, karena adanya pengaruh reaksi endoterm pada kurva DSC yang berhubungan dengan pengurangan massa air melalui penguapan dan pelepasan gugus hidroksil dari  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  menuju ke  $\text{ZrO}_2$ . Pada rentang suhu ini sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  masih bersifat amorf. Dengan meningkatnya suhu, pengurangan massa akan semakin besar, namun prosentase pengurangan massa pada rentang suhu 550°C sampai dengan suhu > 550°C tidak signifikan seperti pada rentang suhu 25°C sampai dengan suhu 500°C.

Pada kurva DSC, selain reaksi endoterm juga terjadi reaksi eksoterm. Karena prosentase pengurangan massa tidak signifikan pada rentang suhu 550°C sampai dengan suhu > 550°C dan reaksi eksoterm dimulai pada suhu > 550°C hal ini berhubungan dengan proses kristalisasi serbuk  $\text{ZrO}_2$ , maka variasi suhu kalsinasi pada penelitian ini adalah 575°C, 625°C, 675°C, dan 725°C dengan variasi waktu 3, 4, dan 5 jam.

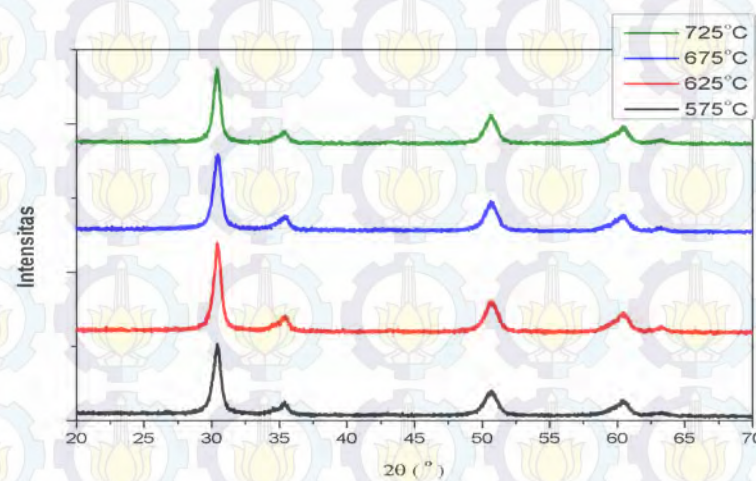
#### **4.2. Analisis Data Difraksi Sampel Serbuk $\text{ZrO}_2$ dengan Variasi Suhu dan Waktu Kalsinasi**

Sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  yang sudah dikalsinasi dengan variasi suhu dan waktu kalsinasi kemudian dikarakterisasi dengan XRD, hasilnya dapat dilihat pada Gambar 4.5. Hasil analisis kualitatif pola difraksi Gambar 4.5 memberikan bahwa fasa yang terbentuk untuk semua variasi suhu dan waktu kalsinasi adalah sama yaitu fasa  $\text{ZrO}_2$  tetragonal. Hal ini menunjukkan bahwa variasi suhu kalsinasi pada rentang 575°C-725°C dan waktu penahanan 3, 4, 5 jam tidak menyebabkan perubahan fasa dari sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$ . Hal ini berbeda dengan hasil yang diperoleh (Kumar *et al.*, 2015) dan (Stoia *et al.*, 2013) dengan metode sintesis sol-gel, dimana pada rentang suhu kalsinasi 500°C -700°C terjadi perubahan fasa tetragonal menuju monoklinik. Perbedaan metode sintesis dan prekursor memberikan pembentukan fasa yang berbeda.

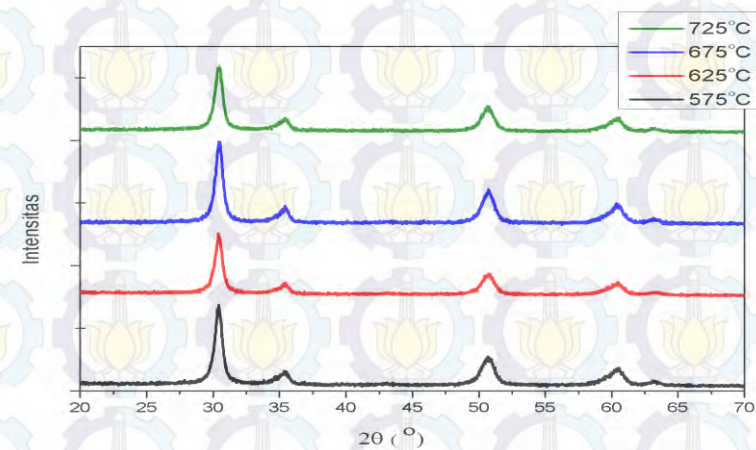




(a)



(b)



(c)

**Gambar 4.5.** Pola Difraksi Sampel Serbuk ZrO<sub>2</sub> dengan Variasi Suhu dan Waktu Kalsinasi (a) 5 Jam, (b) 4 Jam, (c) 3 Jam



Variasi suhu dan waktu kalsinasi berpengaruh pada lebar puncak difraksi dan pergeseran sudut difraksinya, hal ini berkaitan dengan perubahan ukuran kristal dan volume sel satuan dari sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$ . Menurut teori (Callister, 2007) ukuran kristal bergantung pada waktu dan suhu. Untuk mengetahui pengaruhnya, dilakukan analisis rietica untuk perubahan volume sel satuan dan MAUD untuk estimasi ukuran kristal dari data XRD yang ditunjukkan pada Tabel 4.2 dan 4.3.

**Tabel 4.2.** Hasil Analisis Rietica Sampel Serbuk  $\text{ZrO}_2$  pada Variasi Suhu dan Waktu Kalsinasi

Suhu (°C)	Volume Sel Satuan ( $\text{\AA}^3$ )		
	3 Jam	4 Jam	5 Jam
575	64,509	64,351	64,425
625	63,653	64,051	64,359
675	66,941	67,180	64,177
725	66,956	66,741	64,240

**Tabel 4.3.** Hasil Analisis MAUD Sampel Serbuk  $\text{ZrO}_2$  pada Variasi Suhu dan Waktu Kalsinasi

Suhu	Ukuran Kristal Rata-rata (nm)		
	3 Jam	4 Jam	5 jam
575	39(1)	42(1)	43(2)
625	38(1)	44(1)	46(1)
675	43(1)	57(2)	70(3)
725	39(1)	69(3)	74(2)

Dari hasil pada Tabel 4.2 dan Tabel 4.3 menunjukkan bahwa baik suhu maupun waktu kalsinasi berpengaruh pada perubahan volume sel satuan dan estimasi ukuran kristal rata-rata sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$ . Pada Tabel 4.2 perubahan volume sel satuan yang berbanding lurus dengan waktu penahanan terjadi pada suhu 625°C, terlihat dengan bertambahnya waktu penahanan maka volume sel satuannya semakin membesar sedangkan pada suhu 725°C terjadi sebaliknya dan pada dua suhu lainnya yaitu 575°C dan 675°C terjadi peningkatan volume sel



satuan pada waktu 4 jam kemudian terjadi penurunan pada waktu 5 jam. Namun secara keseluruhan, variasi suhu dan waktu kalsinasi pada volum sel satuan sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  pengaruhnya tidak signifikan. Berbeda dengan volum sel satuan, estimasi ukuran kristal rata-rata hasil analisis MAUD pada Tabel 4.3 menunjukkan bahwa variasi suhu dan waktu kalsinasi berpengaruh signifikan pada ukuran kristal rata-rata, terutama pada suhu  $725^\circ\text{C}$  dengan bertambahnya waktu penahanan ukuran kristal rata-ratanya semakin meningkat, hal ini menunjukkan bahwa waktu penahanan berpengaruh signifikan pada pertumbuhan kristal.

Selain volum sel satuan dan estimasi ukuran kristal rata-rata, variasi suhu dan waktu kalsinasi juga berpengaruh pada pengurangan massa sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  seperti yang ditunjukkan Tabel 4.4. Dengan kenaikan suhu dan semakin lama waktu penahanan, massanya cenderung berkurang, ini menunjukkan bahwa semakin banyak massa air dan gugus hidroksil yang hilang sehingga juga mempengaruhi pembentukan fasa kristal  $\text{ZrO}_2$ .

**Tabel 4.4.** Pengurangan Massa Sampel Serbuk  $\text{ZrO}_2$  setelah Kalsinasi

Suhu ( $^\circ\text{C}$ )	Waktu (Jam)	Massa Sebelum (gr)	Massa Sesudah (gr)	Pengurangan Massa (gr)
575	3	0,552	0,419	0,133
	4	0,584	0,437	0,148
	5	0,702	0,551	0,151
625	3	0,598	0,448	0,150
	4	0,592	0,434	0,158
	5	0,715	0,554	0,161
675	3	0,527	0,369	0,157
	4	0,679	0,511	0,168
	5	0,815	0,601	0,214
725	3	0,714	0,508	0,206
	4	0,808	0,583	0,225
	5	0,856	0,612	0,244

Dibandingkan dengan kurva TGA pada Gambar 4.4, pengurangan massa pada Tabel 4.4 cenderung sama yaitu dengan semakin meningkatnya suhu pengurangan massanya akan semakin besar begitu pula dengan bertambahnya



waktu penahanan. Berdasarkan hasil TGA, prosentase pengurangan massa pada rentang suhu 25°C sampai dengan suhu 500°C yaitu sekitar 24% dan pada rentang suhu > 500°C sampai dengan 800°C prosentase pengurangan massa rata-rata sekitar 1,8%, jadi total prosentase pengurangan massa pada suhu 575°C, 625°C, 675°C, dan 725°C adalah rata-rata sekitar 25,8%. Jika dibandingkan dengan hasil pengurangan massa pada Tabel 4.4, perhitungan prosentasenya bervariasi dari 21,5% sampai dengan 29,8%, hal ini karena massa sampel sebelum kalsinasi bervariasi sehingga kecenderungannya terhadap suhu kalsinasi dan waktu penahanan tidak dapat ditentukan.

### 4.3. Hasil Pengukuran PSA

Untuk mengetahui ukuran partikel rata-rata dari sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  setelah kalsinasi dilakukan pengukuran menggunakan peralatan *Particle Size Analyzer* (PSA). Hasil pengukuran ditunjukkan pada Tabel 4.5.

**Tabel 4.5.** Hasil Pengukuran PSA pada Variasi Suhu dan Waktu Kalsinasi

Suhu (°C)	Ukuran Partikel Rata-rata (nm)		
	3 Jam	4 Jam	5 Jam
575	222	238	193
625	228	223	275
675	207	196	192
725	235	201	191

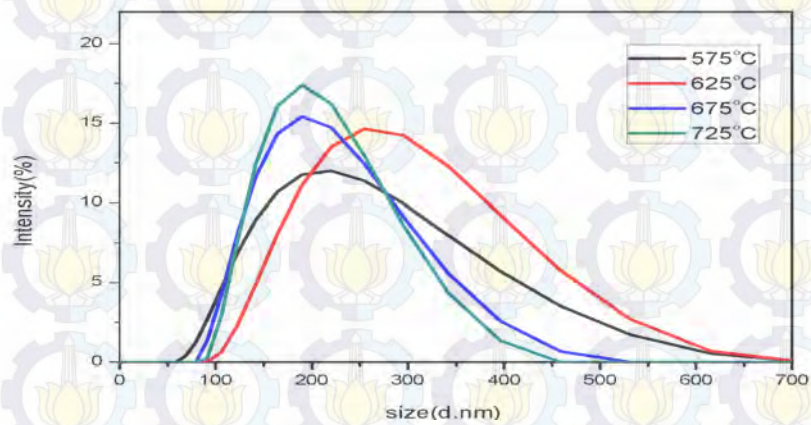
Dari Tabel 4.5 diperoleh ukuran partikel rata-rata yang terbesar pada suhu 625°C dengan waktu penahanan 5 jam dan yang terkecil pada suhu 725°C dengan waktu penahanan 5 jam. Pada suhu 725°C dan 675°C semakin lama waktu penahanan semakin kecil ukuran partikel rata-ratanya, pada suhu 575°C ukuran partikel rata-ratanya meningkat pada waktu penahanan 4 jam dan menurun pada waktu 5 jam, sedangkan pada suhu 625°C ukuran partikel rata-ratanya menurun pada waktu penahanan 4 jam dan meningkat pada waktu 5 jam.

Gambar 4.6 menunjukkan kurva distribusi ukuran partikel sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  setelah dikalsinasi dengan variasi suhu dan waktu kalsinasi. Gambar 4.6(a)

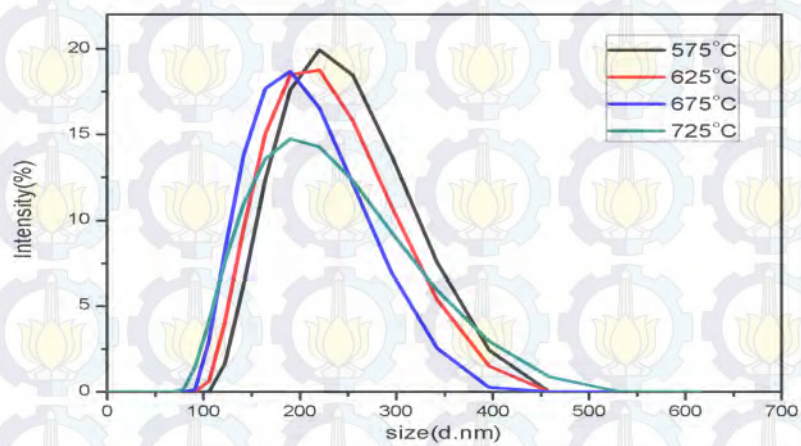


menunjukkan distribusi ukuran partikel sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  yang telah dikalsinasi selama 3 jam. Pada gambar ini terlihat bahwa suhu  $675^\circ\text{C}$  memiliki distribusi ukuran partikel yang paling homogen terlihat dari sempitnya kurva yang dihasilkan, selain homogen ukuran partikel rata-ratanya juga lebih kecil dibandingkan suhu yang lain seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.5, begitu sebaliknya pada suhu  $575^\circ\text{C}$  kurva distribusinya terlihat lebih lebar dibandingkan yang lain dan ini menunjukkan tingkat kehomogenan yang lebih rendah dibandingkan suhu yang lainnya. Pada Gambar 4.6(b), distribusi ukuran yang paling homogen pada suhu  $675^\circ\text{C}$  dan ukuran partikel rata-ratanya paling kecil. Kemudian pada Gambar 4.6.(c) distribusi partikel yang homogen pada suhu  $675^\circ\text{C}$  dan  $725^\circ\text{C}$  sedangkan pada suhu  $575^\circ\text{C}$  dan  $625^\circ\text{C}$  memiliki distribusi yang tidak homogen terlihat dari bentuk kurvanya yang lebar. Distribusi ukuran partikel yang tidak homogen, kemungkinan disebabkan oleh adanya aglomerasi dari sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  karena proses kopresipitasi.

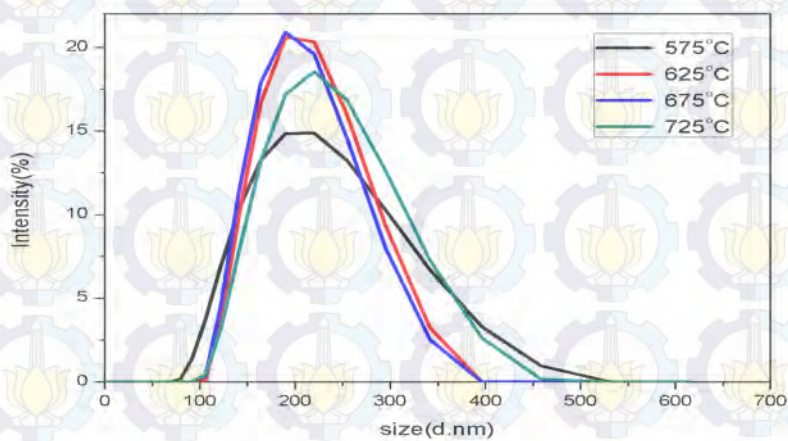




(a)



(b)



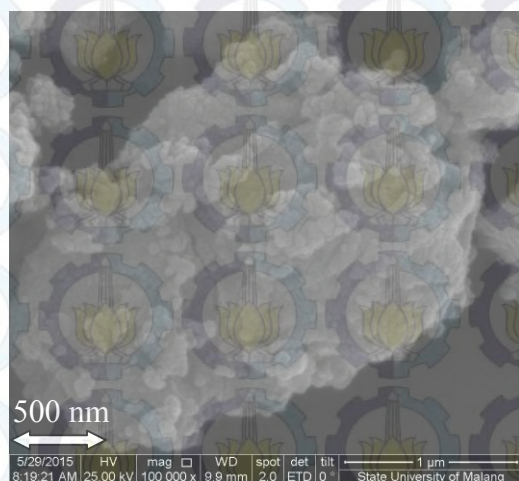
(c)

**Gambar 4.6.** Kurva Distribusi Ukuran Partikel Serbuk  $\text{ZrO}_2$  yang telah Dikalsinasi (a) 5 jam, (b) 4 jam, (c) 3 jam



#### 4.4. Morfologi Sampel Serbuk $\text{ZrO}_2$ setelah Kalsinasi

Pengamatan morfologi dan distribusi ukuran partikel dilakukan dengan SEM. Hasil pengamatan SEM dari sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  yang dikalsinasi pada suhu  $625^\circ\text{C}$  selama 4 jam, ditunjukkan pada Gambar 4.7.



**Gambar 4.7.** Morfologi Sampel Serbuk  $\text{ZrO}_2$  setelah Dikalsinasi pada Suhu  $625^\circ\text{C}$  selama 4 jam

Dari hasil SEM di atas terlihat bahwa bentuk partikel dari sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  yang dikalsinasi pada suhu  $625^\circ\text{C}$  selama 4 jam terjadi gumpalan, ini menunjukkan bahwa sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  yang diperoleh melalui metode kopresipitasi cenderung beraglomerasi dengan ukuran partikel yang bervariasi dari 100 nm sampai dengan sekitar 500 nm seperti yang ditunjukkan kurva distribusi ukuran partikel pada Gambar 4.6(b).

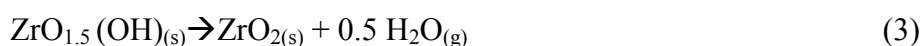
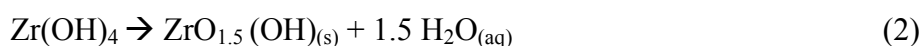
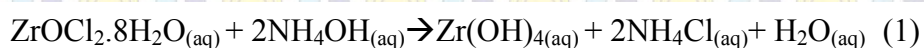
#### 4.5. Pembahasan

Bahan dasar pembuatan sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  adalah pasir zirkon alam Kereng Pangi dengan kandungan unsur Zr sebesar 70%. Melalui metode alkali fusion dan kopresipitasi serta beberapa proses lainnya seperti separasi magnetik, *leaching* HCl pada suhu  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  selama 3 jam dan *leaching* HCl pada suhu  $80\text{--}90^\circ\text{C}$  selama 30 menit, serbuk  $\text{ZrO}_2$  telah berhasil disintesis dengan tingkat kemurnian unsur Zr yang meningkat menjadi 96,10% seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.1. Selain peningkatan unsur Zr dari karakterisasi XRF, keberhasilan



sintesis serbuk ZrO<sub>2</sub> dapat dilihat dari hasil karakterisasi XRD pada Gambar 4.4 yang menunjukkan bahwa pola difraksi yang dihasilkan adalah ZrO<sub>2</sub> dengan fasa tetragonal.

Selain mensintesis serbuk ZrO<sub>2</sub>, penelitian ini juga bertujuan untuk mengamati proses pembentukan fasa dari ZrO<sub>2</sub> akibat dari variasi suhu dan waktu kalsinasi. Pembentukan fasa kristal dari ZrO<sub>2</sub> dimulai dari hilangnya koordinat air (H<sub>2</sub>O) dan gugus hidroksil pada proses pengeringan hasil kopresipitasi kemudian hasil pengeringan tersebut menjadi fasa amorf Zr(OH)<sub>4</sub> yang merupakan hasil karakterisasi FTIR ditunjukkan pada Gambar 4.3. Pada suhu sekitar 25°C sampai dengan 500°C ditunjukkan dari hasil DSC/TGA Gambar 4.4, terjadi pengurangan massa yang signifikan dan reaksi endoterm, tahap selanjutnya dengan naiknya suhu, oksolasi dari gugus fungsional –OH menjembatani pembentukan embrio inti oksida dan akhirnya inti tersebut tumbuh membentuk kristal ZrO<sub>2</sub> (Norman *et al.*, 1994), berdasarkan (Hannink *et al.*, 2000) puncak kurva pada Gambar 4.4 menunjukkan terjadinya proses eksotermik maksimum pada suhu 617°C yang diikuti dengan pengurangan massa yang signifikan disertai dengan kristalisasi ZrO<sub>2</sub>. Berikut reaksi kimia yang terjadi selama proses pembentukan ZrO<sub>2</sub> setelah kopresipitasi (Kumar *et al.*, 2015).



Dari kurva DSC Gambar 4.4 reaksi eksoterm dimulai pada suhu > 550°C hal ini berhubungan dengan proses awal kristalisasi serbuk ZrO<sub>2</sub>. Pada penelitian ini suhu kalsinasi dimulai pada suhu 575°C. Dari hasil karakterisasi XRD pada Gambar 4.5, fasa kristal sampel serbuk ZrO<sub>2</sub> sudah terbentuk pada suhu 575°C. Pola difraksi yang dihasilkan dari variasi suhu dan waktu kalsinasi cenderung sama dengan hasil analisis kualitatif menunjukkan fasa yang terbentuk pada variasi ini adalah sama yaitu fasa tetragonal. Pada fasa tetragonal bilangan koordinasi dari kation Zr<sup>4+</sup> adalah 8. Fasa tetragonal dalam nanokristal ZrO<sub>2</sub> dapat distabilkan pada temperatur ruang dibawah ukuran kritis 10 nm (untuk isolasi, tunggal, regangan bebas nanopartikel) atau 30 nm (dikaitkan dengan penyatuan



kekristalan  $\text{ZrO}_2$ ). Namun pada penelitian ini diperoleh fasa stabil tetragonal dengan ukuran kristal  $> 30$  nm. Fasa tetragonal dapat terbentuk lebih dahulu daripada fasa stabil monoklinik sesuai dengan postulat Ostwald karena memiliki energi bebas yang lebih besar dibandingkan fasa monoklinik sehingga kecepatan kristalisasi fasa tetragonal lebih besar pada temperature ruang (Kurapova and Konakov, 2014). Proses untuk mencapai fasa stabil monoklinik,  $\text{ZrO}_2$  fasa tetragonal harus membuang sebagian energi bebas dengan meningkatkan ukuran kristalnya untuk memperkecil luas permukaan batas butirnya (grain boundary) sehingga energinya berkurang dan akhirnya mencapai energi bebas minimum seperti pada fasa stabil monoklinik (Mamivand *et al.*, 2013). Dalam kasus bulk, kestabilan fasa tetragonal telah dilengkapi oleh prosentase kekosongan ion oksigen oleh doping ketakmurnian tri-, tetra-, dan *penta-valent* dalam kisi  $\text{ZrO}_2$ . Faktanya kestabilan struktur tetragonal dari nanokristal  $\text{ZrO}_2$  kemungkinan berkaitan dengan adanya generasi dari kelebihan kekosongan ion oksigen pada ukuran nano (Shukla and Seal, 2005).

Variasi suhu dan waktu kalsinasi Gambar 4.5 menyebabkan terjadinya pergeseran sudut  $2\theta$ . Sudut  $2\theta$  cenderung bergeser ke kiri pada waktu penahanan 3 dan 4 jam sedangkan untuk penahanan 5 jam cenderung bergeser ke kanan. Pergeseran sudut  $2\theta$  tersebut mempengaruhi jarak antar bidang atom berdasarkan hukum Bragg, dan selanjutnya akan mempengaruhi besarnya parameter kisi yang berkaitan dengan volume sel satuannya seperti yang ditunjukkan Tabel 4.2, dimana setiap variasi suhu dan waktu kalsinasi menyebabkan perubahan volume sel satuan dari sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$ , namun perubahan yang terjadi sangat kecil dan tidak signifikan hanya dalam skala angstrom.

Pada Tabel 4.3 hasil estimasi ukuran kristal rata-rata terbesar pada suhu  $725^\circ\text{C}$  dengan waktu penahanan 5 jam sebesar 74 nm dan yang terkecil adalah pada suhu  $625^\circ\text{C}$  dengan waktu penahanan 3 jam sebesar 38 nm. Berdasarkan teori, dengan naiknya suhu maka pergerakan atom dalam kristal akan semakin cepat sehingga pertumbuhan kristal juga semakin cepat, pertumbuhan kristal ditandai dengan bertambahnya ukuran kristal dengan naiknya suhu. Begitu pula untuk waktu penahanan, semakin lama waktu penahanan maka atom-atom dalam kristal akan semakin teratur susunannya dan keteraturan ini menunjukkan

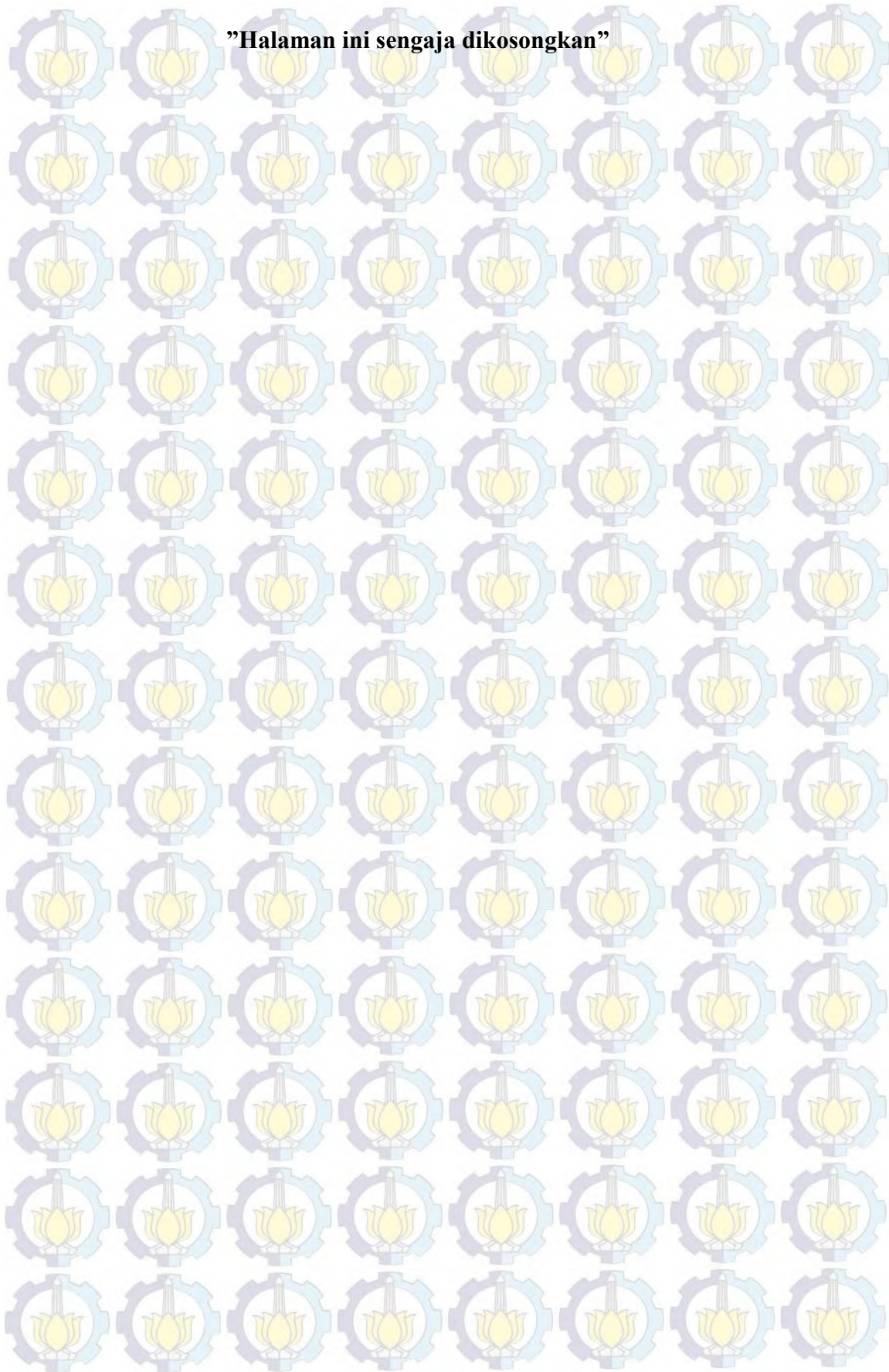


perubahan ukuran kristal yang semakin meningkat. Berdasarkan yang dihasilkan pada Tabel 4.3, peningkatan suhu dan waktu kalsinasi meningkatkan ukuran kristal. Peningkatan ukuran kristal rata-rata yang signifikan terjadi pada suhu 725°C dan 675°C dengan waktu penahanan 4 jam. Kenaikan ukuran kristal rata-ratanya mencapai 30 nm untuk 725°C dan 24 nm untuk 675°C. Sedangkan untuk suhu 575°C dan 625°C kenaikannya hanya sekitar 3 nm.

Ukuran partikel merupakan kumpulan dari kristal, jika dihubungkan dari hasil analisis estimasi ukuran kristal rata-rata dengan ukuran partikel rata-rata hasil PSA maka sampel serbuk ZrO<sub>2</sub> yang dikalsinasi pada suhu 575°C, 625°C, 725°C selama 3 jam memiliki jumlah kristal yang sama dengan suhu 575°C selama 4 jam dan 625°C selama 5 jam yaitu berisi sekitar enam kristal. Untuk suhu 675°C 3 jam, 675°C 4 jam, 725°C 4 jam, dan 725°C 5 jam, jumlah kristalnya paling sedikit yaitu sekitar tiga kristal, sedangkan suhu 675°C 5 jam dan 625°C 4 jam jumlah kristalnya adalah sekitar lima kristal dan untuk suhu 575°C 5 jam sekitar empat kristal. Hal ini menunjukkan bahwa kristal dengan ukuran yang lebih kecil cenderung membentuk ukuran partikel yang lebih besar karena luas permukaan spesifiknya menurun sehingga derajat aglomerasinya meningkat (Gaber *et al.*, 2013). Oleh karena itu, banyaknya jumlah kristal dalam sebuah partikel dapat menunjukkan tingkat aglomerasi dari partikel serbuk ZrO<sub>2</sub>. Aglomerasi merupakan hasil alamiah dari pengaruh dominan gaya antar partikel ketika ukuran partikel < 1 µm. Aglomerasi mengacu pada adanya adhesi partikel yang satu dengan lainnya karena adanya gaya tarik van der Waals yang secara signifikan membesar pada partikel berukuran nano (Vasyilkiv *et al.*, 2006), hal ini dapat ditunjukkan oleh morfologi sampel serbuk ZrO<sub>2</sub> hasil SEM Gambar 4.7 sampel yang dikalsinasi pada suhu 625°C selama 4 jam, dimana partikel-partikelnya beraglomerasi membentuk gumpalan besar. Dari hasil ini, menunjukkan bahwa sampel serbuk ZrO<sub>2</sub> yang diperoleh melalui metode kopresipitasi cenderung beraglomerasi. Selain itu, suhu dan waktu kalsinasi berpengaruh pada tingkat aglomerasi sampel serbuk ZrO<sub>2</sub> yang dihasilkan. Semakin besar suhu dan waktu kalsinasi cenderung dapat mengurangi tingkat aglomerasi dari sampel serbuk ZrO<sub>2</sub> yang dihasilkan.



**"Halaman ini sengaja dikosongkan"**





## BAB 5

### KESIMPULAN

#### 5.1. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan, didapatkan beberapa kesimpulan yang menjawab tujuan penelitian ini, yaitu:

1. Serbuk  $\text{ZrO}_2$  berhasil dibuat dari pasir zirkon alam Kereng Pangi melalui metode alkali fusion dan kopresipitasi dengan kemurnian unsur Zr 96,1%.
2. Fasa yang terbentuk dari sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  dengan variasi suhu dan waktu kalsinasi adalah fasa tunggal, yaitu  $\text{ZrO}_2$  tetragonal. Hal ini menunjukkan bahwa pengaruh variasi suhu dan waktu kalsinasi pada pembentukan fasa sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  tidak signifikan.
3. Peningkatan suhu dan waktu kalsinasi cenderung meningkatkan ukuran kristal rata-rata sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$ , dengan ukuran kristal rata-rata terkecil sebesar 38 nm pada suhu  $625^\circ\text{C}$  selama 3 jam dan ukuran kristal rata-rata terbesar pada suhu  $725^\circ\text{C}$  selama 5 jam sebesar 74 nm.
4. Pengamatan mikrostruktur pada sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  dengan variasi suhu dan waktu kalsinasi memberikan hasil yaitu sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  yang dihasilkan sebagian besar mengalami aglomerasi. Suhu kalsinasi berpengaruh pada tingkat aglomerasi sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  yang dihasilkan. Semakin tinggi suhu kalsinasi dapat mengurangi tingkat aglomerasi dari sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  yang dihasilkan. Hal ini terlihat pada suhu kalsinasi  $675^\circ\text{C}$  dan  $725^\circ\text{C}$  menghasilkan partikel lebih homogen dengan ukuran partikel yang cenderung mengecil dengan bertambahnya waktu penahanan.

#### 5.2. Saran

Beberapa saran untuk penelitian selanjutnya:

1. Perlu dicari metode pemurnian lain yang lebih efektif untuk mengurangi pengotor Ti dan Hf yang masih tersisa.



2. Preparasi dilakukan dengan lebih cermat, termasuk dalam menentukan massa sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  sebelum kalsinasi agar dibuat sama untuk semua variasi, sehingga pertumbuhan kristal dan prosentase pengurangan massa dapat diamati dengan baik.



## DAFTAR PUSTAKA

- Abdelkader, A.M, Daher, A., and El-Kashef, E. (2008), "Novel Decomposition Method for Zircon", *Journal of Alloys and Compounds* 460, 577–580.
- Afza, E. (2011), "Pembuatan Magnet Permanen Ba-Hexa Ferrite ( $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dengan Metode Kopresipitasi dan Karakterisasinya", Skripsi, Departemen Fisika, Fakultas MIPA, USU, Medan.
- Ardiansyah. (2011), "Ekstraksi Senyawa Zirkonia dari Pasir Zirkon dengan Metode Mechanical Activation," Skripsi, Prodi Fisika, Fakultas Sainstek, UIN, Jakarta.
- Biswas, R.K., Habib, M.A., Karmakar, A.K., and Islam, M.R. (2010), "A Novel Method for Processing of Bangladeshi Zircon: Part I: Baking, and Fusion with NaOH", *Hydrometallurgy* 103, 124-129.
- Bloor, D., Brook, R.J., Flemings, M.C., and Mahajan, S. (1994), "Encyclopedia of Advanced Materials", Elsevier Science Ltd, p.2965.
- Callister, Jr. D. W. (2007), "Materials Science and Engineering An Introduction", 7<sup>th</sup> edition, John Wiley and Sons, Inc., United States of America.
- Chiang, Y-M., Birnie, D.P., and Kingery, W.D. (1997), "Physical Ceramics". John Wiley & sons, Inc. New York.
- Dutra, A. J. B., Silva, R.J.F.D., and Afonso, J.C. (2012), "Alkali Fusion Followed by a Two-Step Leaching of a Brazilian Zircon Concentrate", *Hydrometallurgy* 117-118, 94-100.
- Gaber, A., Abdel-Rahim, M.A., Abdel-Latief, A.Y., and Abdel-Salam, M.N. (2013), "Influence of Calcination Temperature on the Structure and Porosity of Nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  Synthesized by a Conventional Precipitation Method", *International Journal of Electrochemical Science* 9, 81-95.
- Garcia, J.C., Scolfaro, L.M.R., Lino, A.T., Freire, V.N., Farias, G.A., Silva, C.C., LeiteAlves, H.W., Rodrigues, S.C.P., and daSilvaJr, E.F. (2006), "Structural, Electronic, and Optical Properties of  $\text{ZrO}_2$  from Ab Initio Calculations". *Journal of Applied Physics* 100, 104103–104109.
- Garvie, R.C. (1978), "Stabilization of The Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals". *The Journal of Physical Chemistry* 82, 218.
- Hannink, R.H., Kelly, P.M., and Muddle, B.C. (2000), "Transformation Toughening in Zirconia Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* 83, 461-487.
- Isfahani T.D., Javadpour, J., Khavandi, A., Dinnebier, R., Rezaie, H. R., and Goodarzi, M. (2012), "Mechanochemical Syhthesis of Zirconia Nanoparticles: Formation Mechanism and Phase Transformation", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 31, 21–27.



- Kumar, S., Snehasi, B., and Animesh, K.O. (2015). "Effect of Calcination Temperature on Phase Transformation, Structural and Optical Properties of Sol-gel Derived  $\text{ZrO}_2$  Nanostructures". *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructure* 66, 74-80.
- Kurapova, O.Y., and Konakov, V.G. (2014), "Phase Evolution In Zirconia Based Systems", *Rev. Adv. Mater. Sci.* 36, 177-190.
- Liu, H.Q., Wang, L.L., Chen, S.G., and Zou, B.S. (2008), "Optical Properties of Nanocrystal and Bulk  $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ ", *Journal of Alloys and Compounds* 448(1), 336–339.
- Mamivand, M., Zaeem, M.A., Kadiri, H.E., and Chen, L-Q.(2013), "Phase Field Modeling of the Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation in Zirconia", *Acta Materialia* 61(14), 5223–5235.
- Manhique, A. (2003), "Optimisation of Alkali-fusion Process for Zircon Sands: A Kinetic Study for the Process." University of Pretoria, Pretoria.
- Material Design. (2009), "Temperature-Dependent Phase Transitions of  $\text{ZrO}_2$ ", Materials Design, Inc., USA.
- Mazdisyani, K.S. (1982), " Powder Synthesis from Metal–Organic Precursors", *Ceramics International* 8, 42–56.
- Norman, C.J., Goulding, P.A., and Catal, I.M. (1994), "Advances Catalysts and Nanostructured Materials : Modern Synthetic Methods", *Catalists Today* 20, 313-322.
- Poernomo, H. (2012), "Informasi Umum Zirconium". Badan Tenaga Nuklir Nasional, Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan.
- Prasad, K., Pinjari, D.V., Pandit, A.B., and Mhaske, S.T. (2011), "Synthesis of Zirconium Dioxide by Ultrasound Assisted Precipitation: Effect of Calcination Temperature', *Ultrasonics Sonochemistry* 18, 1128–1137.
- Priyono, S., Febrianto, E.T. (2012), "Pemurnian Serbuk Zirkonia dari Zirkon". *Jurnal Ilmu Pengetahuan dan Teknologi* 30 (1), 1-6. ISSN : 0125-912.
- Reed, J.S. (1988), "Introduction to the Principles of Ceramic Processing", John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Schuiling, R.D. (1976), "Energies of Formation of Zirkon, Thorite, and Phenacite", Utrecht University, Netherland.
- Shukla, S., and Seal, S. (2005), "Mechanisms of Room Temperature Metastable Tetragonal Phase Stabilisation in Zirconia", *International Material Reviews* 50 (1), 1-20.
- Stoia, M., Barvinschi, P., Tudoran, L. B., Negrea, A., and Barvinschi, F. (2013), "Influence of Thermal Treatment on the Formation of Zirconia





Nanostructured Powder by Thermal Decomposition of Different Precursors”, *Journal of Crystal Growth* 381, 93-99.

Sudjoko, D., dan Triyono. (2008), “Peningkatan Kualitas Zirkonia Hasil Olah Pasir Zirkon”. *Ganendra XI* (1). ISSN: 1410-6957.

Sulistiyono, E., dan Sajuti, D. (1996), “Pemurnian Zirkon untuk Bahan Dasar Refraktori Berbasis Zirkonia”, *Prosiding Pertemuan Ilmiah Sains Materi*, 41-49.

Vasylkiv, O., Sakha, Y., and Skorokhod, V.V. (2006), “ Nano-Blast Synthesis of Nano-size  $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  Powder”, *Journal of the American Ceramic Society* 89, 1822-1826.

Zhu, W.Z.(1998), “Effect of Cubic Phase on Kinetics of The Isothermal Tetragonal to Monoclinic Transformation in  $\text{ZrO}_2$  (3mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) Ceramics”, *Ceramics International* 24, 35-43.



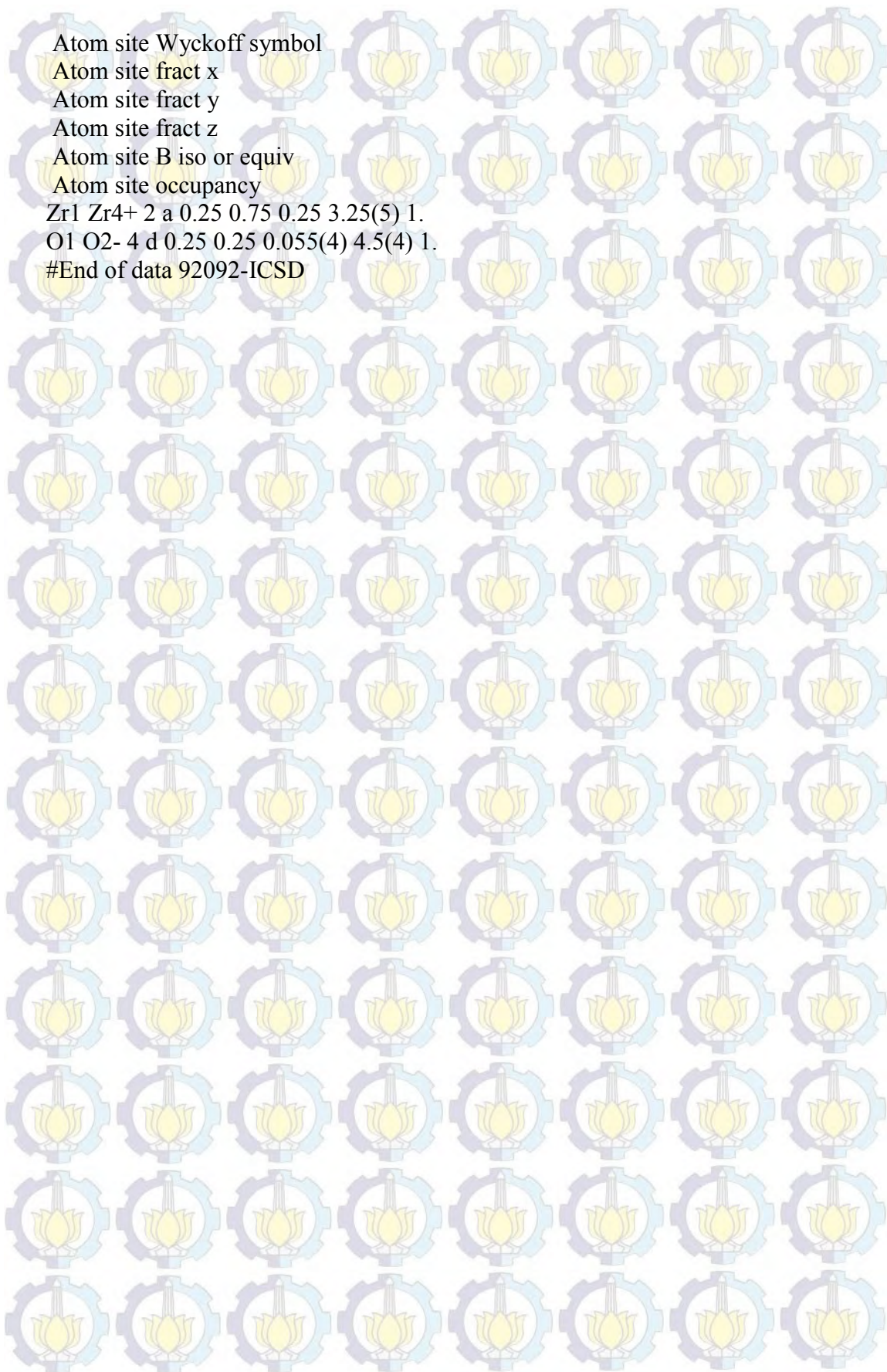
## LAMPIRAN A

### Data ICSD Analisis Data Difraksi Sinar-X

#### Fasa $\text{ZrO}_2$ Tetragonal

Data	92092-ICSD
Database code	ICSD 92092
Audit creation date	2002-10-01
Chemical name systematic	Zirconium oxide
Chemical formula Structural	Zr O2
Chemical formula sum	O2 Zr1
Publ section Title	O2 Zr1
Citation id	ASTM primary
Citation journal abbrev	Physical Review, Serie 3. B - Condensed
Citation year	2000
Citation journal volume	62
Citation page first	8731
Citation page last	8737
Citation journal id	PRBMDO
Publ author name	Bouvier, P.; Djurado, E.; Lucazeau, G.; Le Bihan, T.
Cell length a	3.512(3)
Cell length b	3.512(3)
Cell length c	4.988(8)
Cell angle alpha	90
Cell angle beta	90
Cell angle gamma	90
Cell volume	61.5206
Cell formula units z	2
Symmetry space group name	h-m 'p 42/n m c'
Symmetry int tables number	137
Refine ls r factor all	0.0334
Symmetry equiv pos site id	
Symmetry equiv pos as xyz	1 'y+1/2, x+1/2, -z+1/2' 2 '-y, x+1/2, -z+1/2' 3 'y+1/2, -x, -z+1/2' 4 '-y, -x, -z+1/2'
	5 'x+1/2, y+1/2, -z' 6 '-x, y+1/2, -z' 7 'x+1/2, -y, -z' 8 '-x, -y, -z' 9 '-y+1/2, -x+1/2, z+1/2'
	10 'y, -x+1/2, z+1/2' 11 '-y+1/2, x, z+1/2' 12 'y, x, z+1/2' 13 '-x+1/2, -y+1/2, z' 14 'x, -y+1/2, z' 15 '-x+1/2, y, z' 16 'x, y, z'
Atom type symbol	
Atom type oxidation number	Zr4+ 4.
	O2- -2.
Atom site label	atom site type symbol
Atom site symmetry	multiplicity



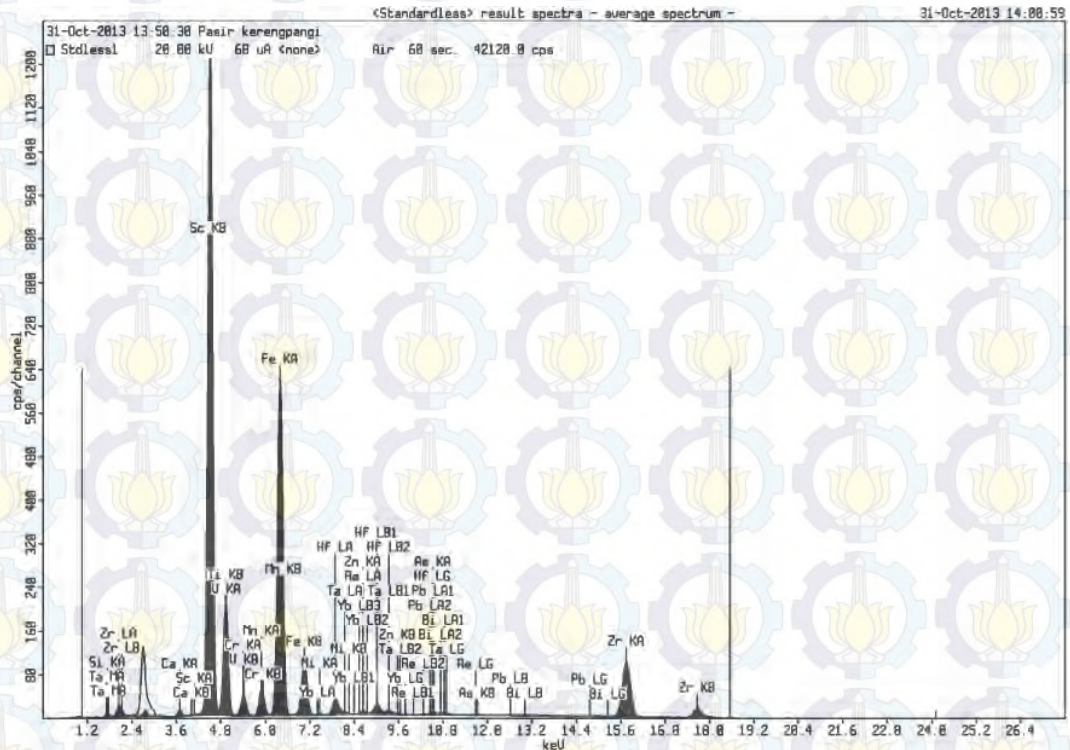




## LAMPIRAN B

### Data X-Ray Fluorescence (XRF)

#### A. Pasir Zirkon



#### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident
Pasir kerengpangi

Application Sequence	<Standardless> Average of 3
Measurement period - start	31-Oct-2013 13:45:33
Measurement period - end	31-Oct-2013 13:50:30
Position	1

Compound	Si	Ca	Sc	Ti	V	Cr
Conc	0.50 +/- 0.01	0.27 +/- 0.007	0.02 +/- 0.002	19.4 +/- 0.2	0.44 +/- 0.16	0.425 +/- 0.0199
Unit	%	%	%	%	%	%

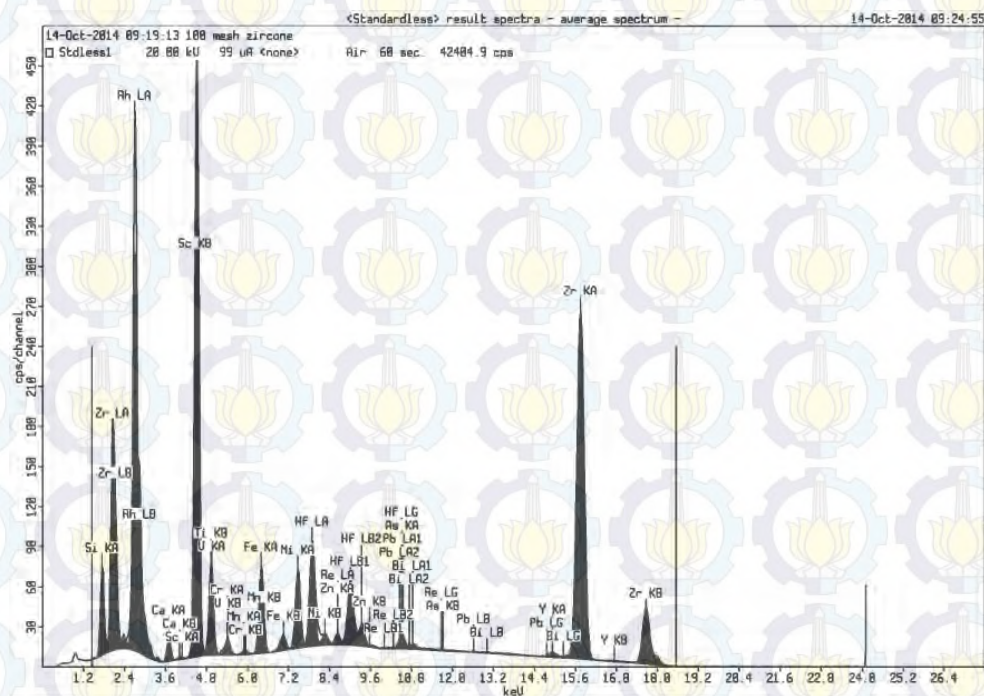
Compound	Mn	Fe	Ni	Zn	As	Zr
Conc	0.497 +/- 0.002	6.34 +/- 0.008	0.01 +/- 0.003	0.046 +/- 0.004	0.01 +/- 0.007	70.4 +/- 0.1
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Yb	Hf	Ta	Re	Pb	Bi
Conc	0.03 +/- 0.01	1.23 +/- 0.04	0.11 +/- 0.008	0.05 +/- 0.03	0.09 +/- 0.02	0.13 +/- 0.03
Unit	%	%	%	%	%	%



## B. Setelah Separasi Magnetik



14-Oct-2014 09:24:28

### Sample results - Averages

Page 1

Sample Ident	
100 mesh zircon	

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	14-Oct-2014 08:54:25
Measurement period - end	14-Oct-2014 09:19:13
Position	3

Compound	Si	Ca	Sc	Ti	V
Conc	2.99 +/- 0.009	0.23 +/- 0.005	0.001 +/- 0.00095	3.59 +/- 0.06	0.080 +/- 0.003
Unit	%	%	%	%	%

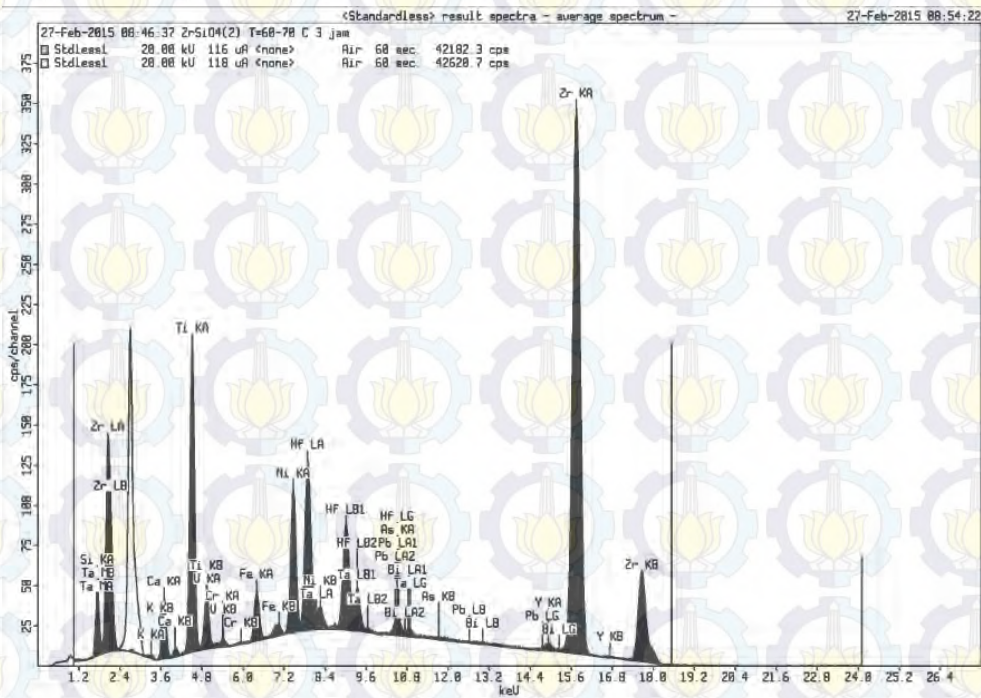
Compound	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn
Conc	0.057 +/- 0.003	0.012 +/- 0.001	0.275 +/- 0.003	0.215 +/- 0.001	0.028 +/- 0.001
Unit	%	%	%	%	%

Compound	As	Y	Zr	Hf	Re
Conc	0.01 +/- 0.002	0.23 +/- 0.004	90.9 +/- 0.07	1.27 +/- 0.01	0.005 +/- 0.003
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Pb	Bi
Conc	0.01 +/- 0.002	0.04 +/- 0.005
Unit	%	%



### C. Pasir Zirkon Setelah Ekstraksi dengan Larutan HCl



27-Feb-2015 08:57:46

#### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
ZrSiO <sub>4</sub> (2)	T=60-70 C 3 jam

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	27-Feb-2015 08:23:27
Measurement period - end	27-Feb-2015 08:46:37
Position	2

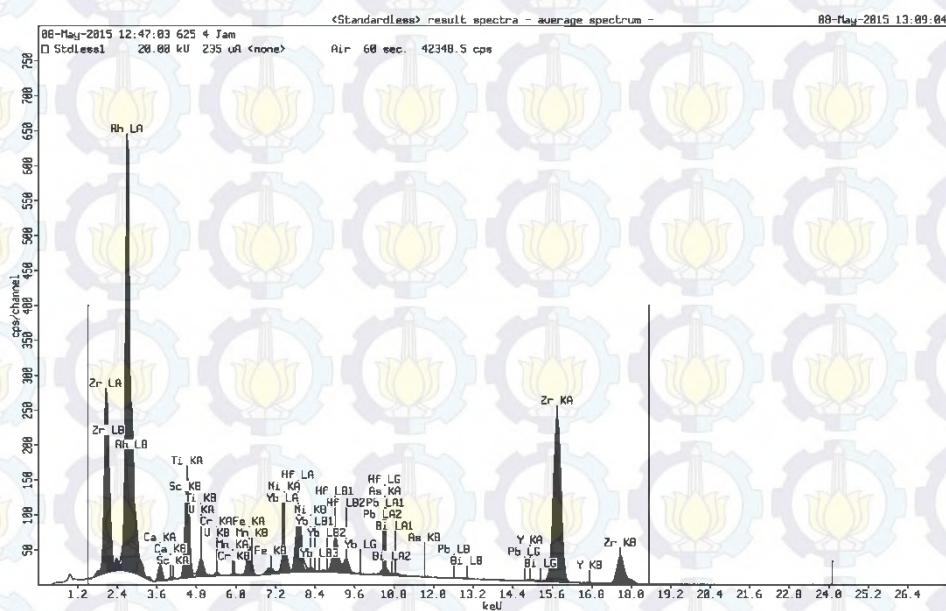
Compound	Si	K	Ca	Ti	V
Conc	1.0 +/- 0.006	0.031 +/- 0.004	0.430 +/- 0.003	1.29 +/- 0.004	0.020 +/- 0.0008
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Cr	Fe	Ni	Y	As
Conc	0.018 +/- 0.0003	0.099 +/- 0.002	0.256 +/- 0.002	0.23 +/- 0.007	0.0005 +/- 0.0006
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Zr	Hf	Ta	Pb	Bi
Conc	95.2 +/- 0.01	1.41 +/- 0.004	0.037 +/- 0.004	0.01 +/- 0.007	0.01 +/- 0.002
Unit	%	%	%	%	%



## D. Setelah Kalsinasi



08-May-2015 13:08:43

### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
625 4 Jam	

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	08-May-2015 11:49:44
Measurement period - end	08-May-2015 12:47:03
Position	10

Compound	Ca	Sc	Ti	V	Cr
Conc	0.34 +/- 0.03	0.013 +/- 0.003	1.26 +/- 0.05	0.056 +/- 0.012	0.023 +/- 0.002
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Mn	Fe	Ni	As	Y
Conc	0.01 +/- 0.0002	0.176 +/- 0.019	0.14 +/- 0.01	0.0041 +/- 0.0035	0.19 +/- 0.007
Unit	%	%	%	%	%

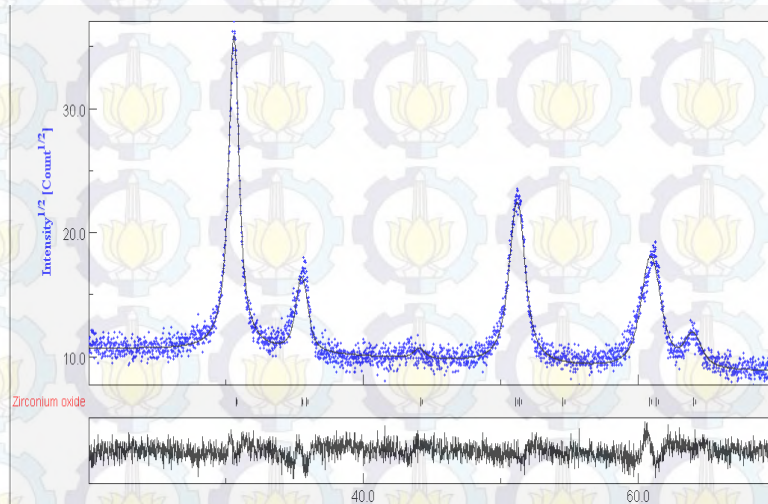
Compound	Zr	Yb	Hf	Pb	Bi
Conc	96.1 +/- 0.2	0.03 +/- 0.003	1.57 +/- 0.06	0.03 +/- 0.002	0.03 +/- 0.001
Unit	%	%	%	%	%



## LAMPIRAN C

### Analisis Estimasi Ukuran Kristal dengan Software MAUD

#### A. Kalsinasi 575°C 3 Jam



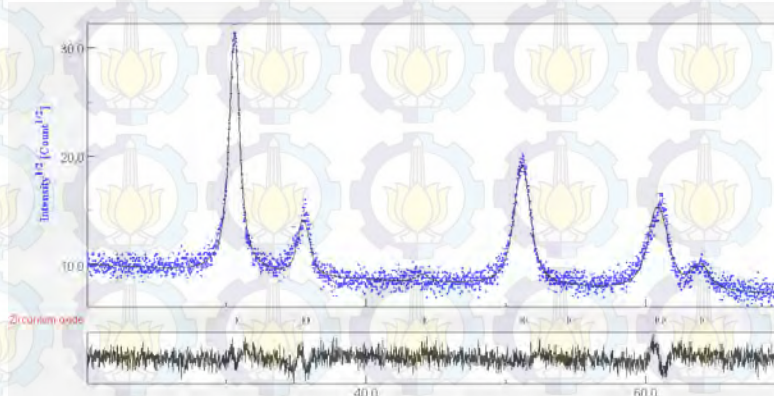
5753.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size Value:391.10278, error: +-11.09518

5753.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain Value:0.0049391724, error: +-1.62549216E-5

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile ZrO2 Kalsinasi 575°C 3Jam.cpi : Rwp: 0.10378799, Rp: 0.08136582, Rwpb: 0.08544984, Rpb: 0.07413063

#### B. Kalsinasi 575°C 4 Jam



5754.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size Value:420.1964, error: +-12.9603

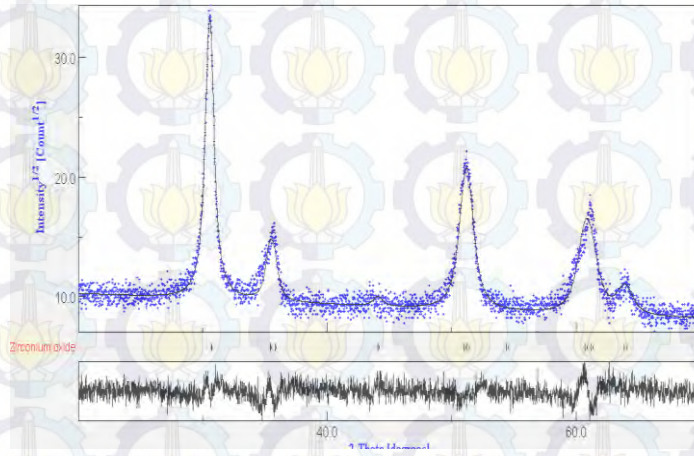
5754.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain Value:0.0049434383,error: +-1.81576893E-5

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile ZrO2 575 4Jam .cpi : Rwp: 0.11328301, Rp: 0.087860025, Rwpb: 0.09387657, Rpb: 0.080453426



### C. Kalsinasi 575°C 5 Jam



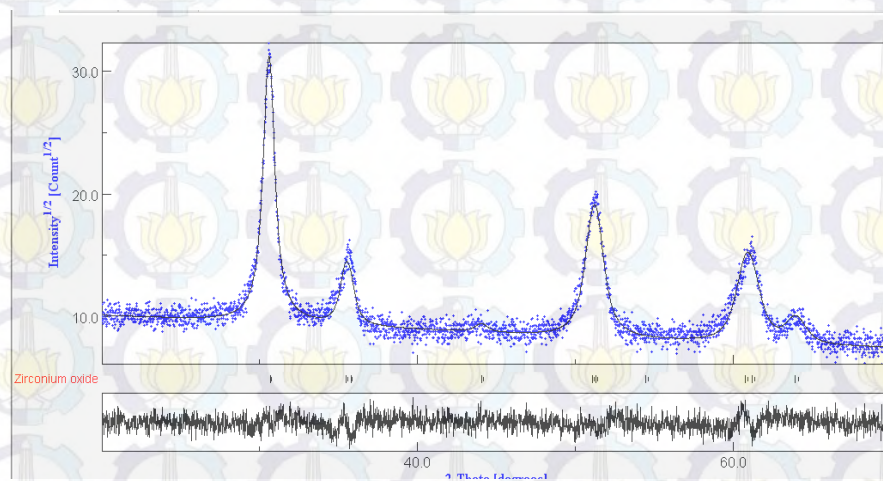
5755.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size Value:427.38092, error:+-20.144604

5755.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain Value:0.00470485, error:+-3.9451395E-5,

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile ZrO2 575 5Jam .cpi : Rwp:0.113541044, Rp: 0.08777205, Rwpb:0.096991405, Rpb:0.08225677

### D. Kalsinasi 625°C 3 Jam



6253.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size Value:381.6314, error:+-13.809687

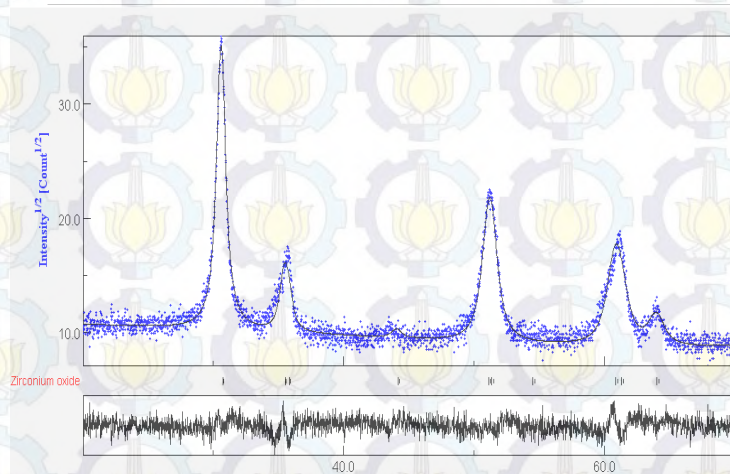
6253.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain Value:0.0045948434, error:+-3.437634E-5

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile ZrO2 625 3Jam .cpi : Rwp:0.1063212, Rp: 0.08222829, Rwpb:0.08688751, Rpb:0.07421268



### E. Kalsinasi 625°C 4 Jam



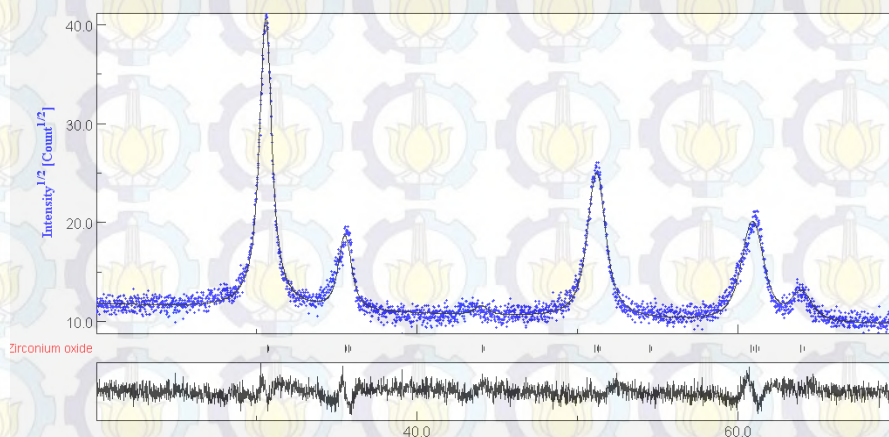
6254.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size Value:438.32858, error:+-14.326671

6254.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain Value:0.0050859596 error:+-0

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile ZrO2 625 4Jam .cpi : Rwp: 0.106390744, Rp: 0.08226751, Rwpb: 0.08696262, Rpb: 0.07428159

### F. Kalsinasi 625°C 5 Jam



6255.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size Value:459.92896, error:+-11.566481

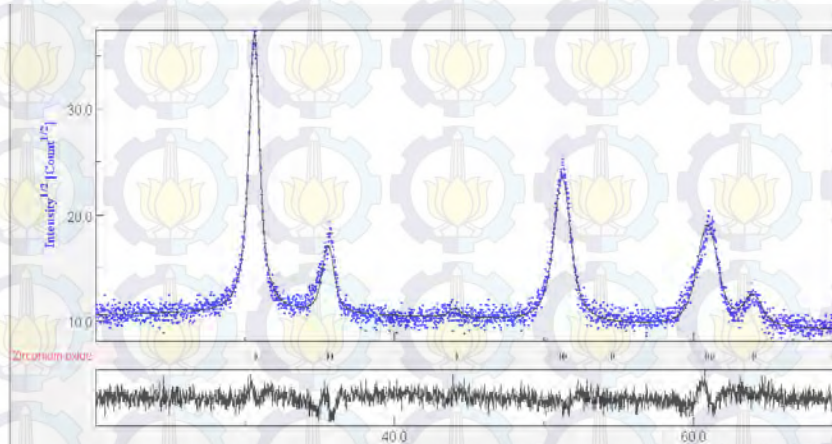
6255.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain Value:0.005085662,error: +-3.6416906E-5

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile ZrO2 625 5Jam .cpi : Rwp: 0.09612951, Rp: 0.075112276, Rwpb: 0.07909389, Rpb: 0.06843472



### G. Kalsinasi 675°C 3 Jam



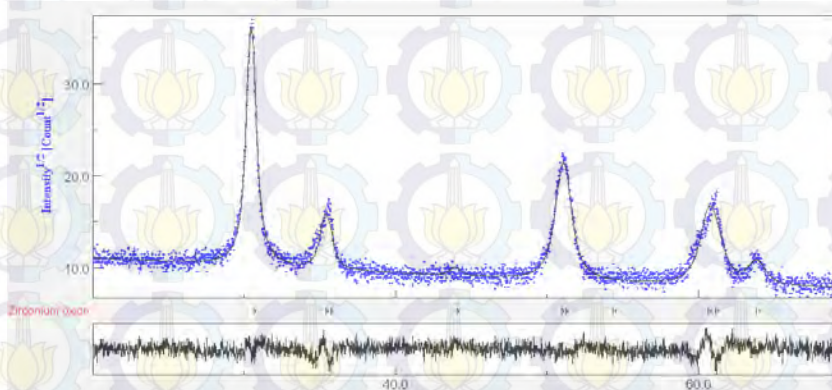
6753.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size Value:431.38257, error: +-14.045838

6753.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain Value:0.0050877198,error: +-1.773722E-4

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile 675°C 3Jam .cpi : Rwp: 0.10325691, Rp: 0.081050426, Rwpb: 0.08766889, Rpb: 0.075494505

### H. Kalsinasi 675°C 4 Jam



6754.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size Value:572.35016, error: +-19.86853

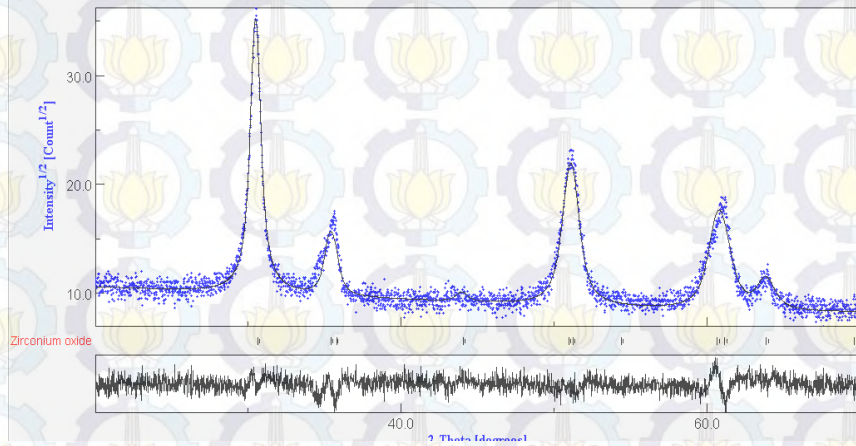
6754.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain Value:0.0038804698,error: +-3.7170643E-5

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile 675°C 4Jam .cpi : Rwp: 0.112785526, Rp: 0.08755488, Rwpb: 0.092079066, Rpb: 0.07906886



## I. Kalsinasi 675°C 5 Jam



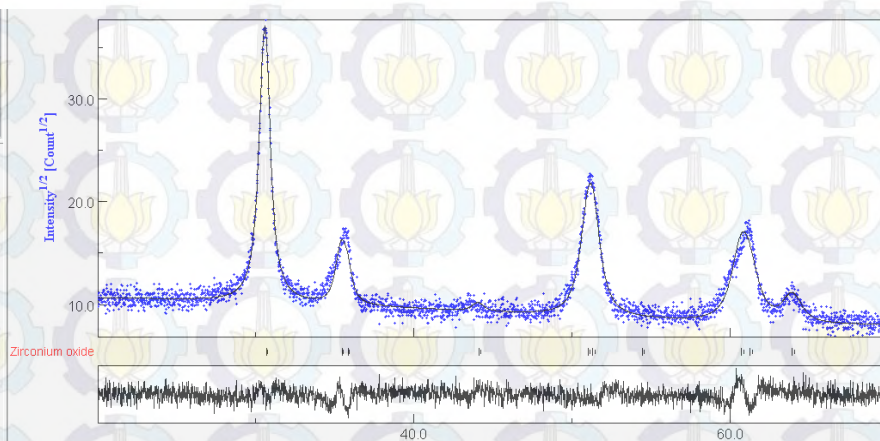
6755.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size Value:700.7787, error:+-27.00322

6755.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain Value:0.004023616, error:+-1.2019503E-4

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile 675 5.cpi : Rwp: 0.10990856, Rp: 0.08518214, Rwpb: 0.09319612, Rpb: 0.078394204

## J. Kalsinasi 725°C 3 Jam



7253.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size Value:388.49216, error:+-14.977382

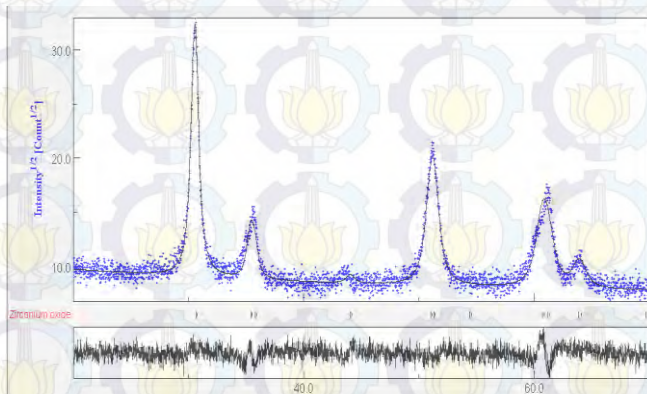
7253.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain Value:0.0046056346, error:+-3.3192528E-4

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile 725°C ZrO2 3Jam.cpi : Rwp: 0.10918448, Rp: 0.084466994, Rwpb: 0.089311786, Rpb: 0.07670468



## K. Kalsinasi 725°C 4 Jam



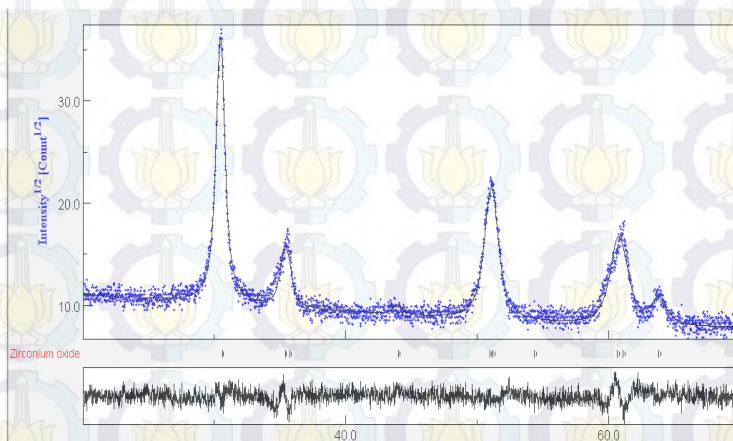
7254.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size Value:687.654, error: +-28.437244

7254.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain Value:0.003962508, error: +-3.4336382E-4

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile 725 4Jam ZrO2 .cpi : Rwp: 0.11579012, Rp: 0.09039127, Rwpb: 0.099442646, Rpb: 0.08420011

## L. Kalsinasi 725°C 5 Jam



7255.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size Value:737.72504, error: +-24.527058

7255.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain Value:0.0036498655, error: +-3.577339E-5

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile 7255.cpi : Rwp: 0.11002718, Rp: 0.085518405, Rwpb: 0.09273369, Rpb: 0.07822032



## LAMPIRAN D

### Analisis Volum Sel Satuan dengan Software Rietica

#### Suhu Kalsinasi 575°C

Waktu (jam)	Parameter Kisi (Å)	Densitas (gr/cm <sup>3</sup> )	Volume Sel Satuan (Å <sup>3</sup> )	Gof (%)	Derived Bragg
3	a=3,552 b=3,552 c=5,113	6,340	64,509	1,360	1,32
4	a=3,548 b=3,548 c=5,112	6,353	64,351	1,406	1,36
5	a=3,549 b=3,549 c=5,115	6,352	64,425	1,337	2,21

#### Suhu Kalsinasi 625°C

Waktu (jam)	Parameter Kisi (Å)	Densitas (gr/cm <sup>3</sup> )	Volume Sel Satuan (Å <sup>3</sup> )	Gof (%)	Derived Bragg
3	a=3,537 b=3,537 c=5,088	6,429	63,653	1,401	1,68
4	a=3,577 b=3,577 c=5,006	6,389	64,051	1,332	0,88
5	a=3,551 b=3,551 c=5,104	6,359	64,359	1,346	0,51

#### Suhu Kalsinasi 675°C

Waktu (jam)	Parameter Kisi (Å)	Densitas (gr/cm <sup>3</sup> )	Volume Sel Satuan (Å <sup>3</sup> )	Gof (%)	Derived Bragg
3	a=3,629 b=3,629 c=5,083	6,113	66,941	0,188	2,34
4	a=3,603 b=3,603 c=5,175	6,092	67,180	0,121	0,86
5	a=3,547 b=3,547 c=5,101	6,374	64,177	1,393	1,79



**Suhu Kalsinasi 725°C**

Waktu (jam)	Parameter Kisi (Å)	Densitas (gr/cm <sup>3</sup> )	Volume Sel Satuan (Å <sup>3</sup> )	Gof (%)	<i>Derived Bragg</i>
3	a=3,597 b=3,597 c=5,175	6,112	66,956	0,139	0,74
4	a=3,594 b=3,594 c=5,167	6,132	66,741	0,111	1,30
5	a=3,547 b=3,547 c=5,106	6,368	64,240	1,349	1,01



## BIOGRAFI PENULIS



Ayu Novia Lisdawati, lahir di Banjarmasin pada tanggal 30 November 1987, merupakan anak pertama dari empat bersaudara pasangan Syamsuddin dan Jariah. Penulis telah menempuh pendidikan formal di TK Nurul Taqwa Banjarmasin, SDN 2 Ugang Sayu Kalimantan Tengah, SMPN 2 Gunung Bintang Awai Barsel Kalimantan Tengah, SMAN 2 Banjarmasin, S1 Fisika Instrumentasi FMIPA Unlam Banjarbaru angkatan 2005 dan S2 Fisika ITS angkatan 2013 dengan NRP 1113201019. Di Jurusan Fisika ini, penulis mengambil bidang minat material. Selama menjadi mahasiswa S2 Fisika ITS, penulis mengikuti Seminar Nasional Fisika di UNJ Jakarta. Akhir kata apabila ada kritik dan saran, dapat dikirimkan ke: [noviayu57@gmail.com](mailto:noviayu57@gmail.com).



# Pengaruh Suhu Kalsinasi pada Pembentukan Fasa $ZrO_2$ Hasil Ekstraksi Pasir Zirkon Alam Kereng Pangi

Ayu Novia Lisdawati, Triwikantoro

Jurusan Fisika, Fakultas MIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)  
Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

Email: novia57@gmail.com

## Abstrak

Telah dilakukan penelitian tentang pengaruh suhu kalsinasi pada pembentukan fasa  $ZrO_2$  yang diperoleh dari ekstraksi pasir zirkon alam Kereng Pangi Kalimantan Tengah dengan menggunakan metode alkali fusion dan kopresipitasi. Penelitian dimulai dari mereaksikan KOH dengan pasir zirkon alam pada suhu  $700^\circ\text{C}$  selama 3 jam, pelindian air, pelindian HCL, kopresipitasi dan kalsinasi selama 5 jam. Hasil analisis XRD menunjukkan bahwa pada suhu  $700^\circ\text{C}$  fasa yang terbentuk adalah 88% tetragonal dengan parameter kisi  $a=b=3,529 \text{ \AA}$ ,  $c=5,115 \text{ \AA}$  dan 12% monoklinik dengan parameter kisi  $a=5,203 \text{ \AA}$ ,  $b=5,384 \text{ \AA}$ ,  $c=5,579 \text{ \AA}$ , sedangkan untuk suhu  $800^\circ\text{C}$  dan  $900^\circ\text{C}$  fasa yang terbentuk adalah tetragonal dengan parameter kisi untuk  $800^\circ\text{C}$  adalah  $a=b=3,531 \text{ \AA}$ ,  $c=5,107 \text{ \AA}$  dan untuk  $900^\circ\text{C}$  adalah  $a=b=3,557 \text{ \AA}$ ,  $c=5,149 \text{ \AA}$ . Dari hasil yang diperoleh pada penelitian ini terlihat bahwa suhu kalsinasi berpengaruh pada pembentukan fasa  $ZrO_2$  yaitu terjadi perubahan fasa dari suhu kalsinasi  $700^\circ\text{C}$  ke suhu kalsinasi  $800^\circ\text{C}$  dan selain itu suhu kalsinasi juga mempengaruhi pertumbuhan kristal  $ZrO_2$  terlihat pada perubahan parameter kisi yang cenderung membesar dengan peningkatan suhu kalsinasi dari  $800^\circ\text{C}$  ke  $900^\circ\text{C}$ .

**Kata Kunci:** fasa, kalsinasi, Zirkon,  $ZrO_2$

## Abstract

The effect of calcination temperature on the formation of  $ZrO_2$  phase obtained from the extraction of natural zircon sand Kereng Pangi Central Kalimantan using alkali fusion method and coprecipitation has been studied. This study was started with alkali fusion KOH with natural zircon sand at a temperature of  $700^\circ\text{C}$  for 3 hours, water leaching, HCl leaching, coprecipitation and calcination for 5 hours. The results of XRD analysis showed that at temperature of  $700^\circ\text{C}$ , the phase that formed are 88% tetragonal phase with lattice parameters are  $a=b=3.529 \text{ \AA}$ ,  $c=5.115 \text{ \AA}$  and 12% monoclinic phase with lattice parameters are  $a=5.203 \text{ \AA}$ ,  $b=5.384 \text{ \AA}$ ,  $c=5.579 \text{ \AA}$ . For the temperature of  $800^\circ\text{C}$  and  $900^\circ\text{C}$  showed that phase is tetragonal with lattice parameters are  $a=b=3.531 \text{ \AA}$ ,  $c=5.107 \text{ \AA}$  for temperature of  $800^\circ\text{C}$  and are  $a=b=3.557 \text{ \AA}$ ,  $c=5.149 \text{ \AA}$  for temperature of  $900^\circ\text{C}$ . From the results obtained in this study shows that the effect of calcination temperature on the formation of  $ZrO_2$  phase is the phase was changed if the calcination temperature changed from  $700^\circ\text{C}$  to  $800^\circ\text{C}$  and calcination temperature also affect the crystal growth of the  $ZrO_2$  lattice parameter that tend to enlarge with the increasing calcination temperature of  $800^\circ\text{C}$  to  $900^\circ\text{C}$ .

## 1. Pendahuluan

Zirkonia ( $ZrO_2$ ) merupakan salah satu bahan keramik yang memiliki beberapa keunggulan yaitu ketahanan yang tinggi terhadap panas, anti korosi, kerapatan dan kekerasan yang tinggi. Selain memiliki keunggulan tersebut, zirkonia ( $ZrO_2$ ) juga memiliki kelemahan yaitu bentuk kristalnya tidak stabil sehingga sulit ditemukan dalam bentuk senyawa tunggal tetapi selalu berikatan dengan senyawa lain [1].

Salah satu sumber zirkonia di alam adalah pasir zirkon. Pasir zirkon ( $ZrSiO_4$ ) banyak ditemukan di Kepulauan Riau, Bangka Belitung, dan Pulau Kalimantan[2]. Pulau Kalimantan merupakan salah

satu wilayah deposit pasir zirkon yang cukup besar di Indonesia dengan cadangan pasir zirkon di provinsi Kalimantan Tengah sekitar 5.410.484.720 ton. Direktorat Jenderal Bea dan Cukai dalam surat nomor S-377/BC/2012 tertanggal 4 Mei 2012 telah melarang ekspor *raw material* mineral ke luar negeri antara lain adalah bijih zirkon dan zirkonium silikat [3] artinya pasir zirkon tersebut harus diolah atau dimurnikan terlebih dahulu sebelum diekspor.

Pemurnian pasir zirkon perlu untuk meningkatkan nilai tambah dari pasir zirkon tersebut, salah satunya dengan metode *alkali fusion* menggunakan *potassium hidroksida* (KOH) untuk melepaskan ikatan  $SiO_2$  dari  $ZrSiO_4$ . *Potassium hidroksida* (KOH) merupakan katalis yang



berfungsi menurunkan temperatur dekomposisi  $ZrO_2$  dan  $SiO_2$  [4]. Pasir zirkon ( $ZrSiO_4$ ) tidak larut dalam air tetapi larut dalam larutan asam serta mengendap dalam larutan basa [5].

Dalam industri diperlukan sifat unggul dari suatu bahan, dalam hal ini adalah  $ZrO_2$ . Sifat unggul suatu bahan salah satunya dapat diketahui dari struktur kristalnya. Struktur kristal dipengaruhi proses pengolahan salah satunya adalah perlakuan panas. Perlakuan panas bermacam-macam yaitu annealing, sintering, hidrolisis, pirolisis, dan kalsinasi. Pada zirkonia pembentukan fase kristal diperoleh melalui kalsinasi.

Pada penelitian ini, dilakukan pemurnian zirkonia dari tambang pasir zirkon alam Kereng Pangi Kalimantan Tengah. Pemurnian dilakukan dengan metode alkali fusion yaitu peleburan dengan KOH, pelindian air, pelindian HCl, kopresipitasi dan kalsinasi dengan variasi suhu untuk melihat pengaruhnya terhadap pembentukan fasa kristal  $ZrO_2$ .

## 2. Metode Penelitian

### 2.1. Sintesis $ZrO_2$

$ZrO_2$  disintesis dari pasir zirkon alam dengan metode alkali fusion dan kopresipitasi. Langkah awal pasir zirkon di XRF kemudian dilakukan separasi magnetik, setelah itu pasir dihaluskan menggunakan mortar dan diayak dengan ayakan ukuran 100 mesh. Selanjutnya pasir tersebut di XRF lagi. Pasir yang telah diayak dicuci dengan air menggunakan *ultrasonic cleaner* kemudian dikeringkan. Tahapan selanjutnya yaitu mereaksikan KOH dengan pasir zirkon pada suhu  $700^\circ C$  selama 3 jam dengan perbandingan massa KOH: massa pasir zirkon sebesar 1,5:1 setelah itu dilakukan pelindian dengan air sebanyak tiga kali. Setiap pelindian digunakan air suling sebanyak 450 ml untuk setiap 15 g hasil leburan. Pelindian dilakukan dengan memasukkan hasil leburan dalam gelas beker 500 mL berpengaduk *magnetic stirrer bar*, kemudian diletakkan pada *hotplate stirrer ciramec* dengan kecepatan pengadukan sebesar 200 rpm selama 1 jam. Sampel tersebut kemudian diambil residunya dan dikeringkan, selanjutnya dilakukan pelindian dengan HCl 10% sebanyak 300 ml untuk setiap 10 gr sampel hasil pelindian air dengan kecepatan 200 rpm selama 1 jam, hasil pelindian dipisahkan dengan penyaringan dan filtrat yang diperoleh kemudian diendapkan dengan amonium hidroksida ( $NH_4OH$ ) sampai pH10, endapan yang diperoleh kemudian dipisahkan dari larutannya dan dikeringkan. Setelah sampel kering selanjutnya dikalsinasi dengan variasi suhu  $700^\circ C$ ,  $800^\circ C$ , dan  $900^\circ C$  selama 5 jam.

### 2.2. XRD (X-Ray Diffraction)

Sampel  $ZrO_2$  yang telah dikalsinasi kemudian dikarakterisasi dengan XRD. Fasa-fasa yang

terbentuk pada pola difraksi sinar X dianalisis dengan perangkat lunak Match!, analisis rietveld dengan perangkat lunak rietica.

## 3. Hasil dan Pembahasan

### 3.1. XRF

Hasil uji XRF pada tabel 1 menunjukkan bahwa pasir zirkon Kereng Pangi memiliki lima kandungan unsur yang dominan dibanding unsur lain yaitu Zr 70.00%, kemudian diikuti Ti 19.40%, Fe 6.34%, Hf 1.23% dan Si 0.50%. Dari hasil uji XRF ini, dilakukan separasi awal yaitu separasi magnetik untuk memisahkan Fe dan unsur lain yang bersifat magnetik dari pasir zirkon.

**Tabel 1.** Hasil Uji XRF pasir zirkon alam sebelum separasi

Unsur	Komposisi (%)
Zr	70.00
Ti	19.40
Fe	6.34
Hf	1.23
Si	0.50

Selanjutnya pasir zirkon dihaluskan dan diayak menggunakan ayakan 100 mesh kemudian dilakukan uji XRF lagi dan hasilnya ditunjukkan pada tabel 2, terlihat bahwa kandungan unsur Zr, Si dan Hf meningkat sedangkan kandungan unsur Ti dan Fe berkurang.

**Tabel 2.** Hasil Uji XRF pasir zirkon alam sesudah separasi

Unsur	Komposisi (%)
Zr	90.90
Ti	3.59
Fe	0.28
Hf	1.27
Si	2.99

Tahapan selanjutnya meleburkan KOH dengan pasir pada suhu  $700^\circ C$  selama 3 jam, reaksi yang terjadi pada peleburan adalah sebagai berikut:



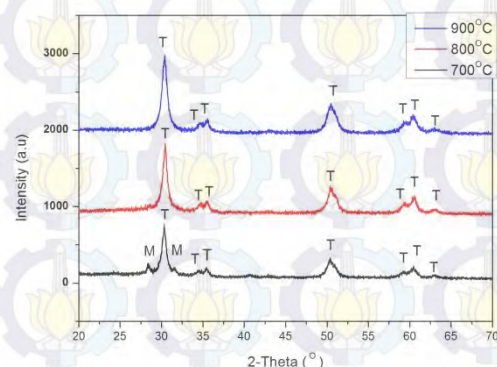
Pada reaksi di atas komponen  $SiO_2$  akan terlepas dari mineral zirkon dan berikatan dengan K, sehingga ketika dilakukan pelindian air suling, mineral zirkonnya tidak larut dan pengotornya akan larut. Pelindian dengan air dilakukan sebanyak 2 kali agar  $SiO_2$  dan pengotor lain lebih banyak terlarut. Mineral zirkon yang tidak larut tersebut dikeringkan terlebih dahulu kemudian dilakukan pelindian dengan HCl menggunakan pengaduk magnetik selama 1 jam. Karena mineral zirkon larut



dalam larutan asam, maka hasil pelindian kemudian disaring dan diambil filtratnya, dan residu pelindian merupakan mineral pengotor. Filtrat hasil pelindian kemudian diendapkan dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$  sampai pH 10, endapan yang dihasilkan kemudian dicuci dengan air suling hingga pH 7 dan dikeringkan terlebih dahulu untuk selanjutnya dikalsinasi.

### 3.2. XRD

Ada tiga sampel yang dibedakan berdasarkan variasi suhu kalsinasi yaitu sampel dengan suhu  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ , dan  $900^\circ\text{C}$ . Analisa hasil XRD dilakukan dengan software Match! terlebih dahulu untuk mengetahui fasa apa saja yang terbentuk. Setelah diketahui fasa apa saja yang terbentuk, dilakukan analisis rietveld menggunakan perangkat lunak rietica untuk mengetahui komposisi fasa yang terbentuk. Hasil analisis XRD dari kedua perangkat lunak tersebut ditunjukkan pada gambar 1 berikut.



**Gambar 1.** Pola XRD sampel  $\text{ZrO}_2$  yang dikalsinasi pada suhu  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ , dan  $900^\circ\text{C}$  selama 5 jam

Dari pola difraksi yang diberikan, diperoleh fasa yang terbentuk pada suhu  $700^\circ\text{C}$  adalah 12% monoklinik dan 88% tetragonal dimana terdapat sembilan puncak difraksi, dua diantaranya adalah monoklinik dengan sudut difraksinya ( $2\theta$ ) dan bidang difraksinya berturut-turut adalah  $28.69^\circ$  (111) dan  $31.72^\circ$  (002). Tujuh puncak difraksi lainnya adalah tetragonal dengan sudut difraksi dan bidang difraksinya adalah  $30.75^\circ$  (011),  $35.06^\circ$  (002),  $35.95^\circ$  (110),  $51.09^\circ$  (112),  $60.23^\circ$  (013),  $61.42^\circ$  (121), dan  $64.04^\circ$  (022). Ketika suhu naik menjadi  $800^\circ\text{C}$ , terjadi perubahan fasa menjadi 100% tetragonal dengan sudut difraksinya ( $2\theta$ ) yang sedikit bergeser untuk bidang difraksi yang sama yaitu berturut-turut  $30.76^\circ$  (011),  $35.11^\circ$  (002),  $35.94^\circ$  (110),  $51.13^\circ$  (112),  $60.31^\circ$  (013),  $61.41^\circ$  (121), dan  $64.08^\circ$  (022). Pada suhu kalsinasi  $900^\circ\text{C}$  diperoleh fasa yang sama dengan suhu kalsinasi  $800^\circ\text{C}$  yaitu 100% tetragonal walaupun fasa yang terbentuk sama, kenaikan suhu mempengaruhi tingginya puncak pola difraksi dan pergeseran sudut difraksinya. Sudut difraksi dan bidang difraksinya berturut-turut adalah  $30.52^\circ$

(011),  $34.81^\circ$  (002),  $35.67^\circ$  (110),  $50.70^\circ$  (112),  $59.77^\circ$  (013),  $60.91^\circ$  (121), dan  $63.53^\circ$  (022).

Dari tiga variasi suhu kalsinasi tersebut, pergeseran sudut difraksi dari suhu  $700^\circ\text{C}$  ke  $800^\circ\text{C}$  untuk fasa tetragonal cenderung bergeser ke kanan, ini mengindikasikan bahwa jarak celah antar atom menyempit yang mengakibatkan parameter kisi dan volum sel satuannya mengecil sehingga nilai densitas dari  $\text{ZrO}_2$  bertambah sedangkan perubahan dari suhu kalsinasi  $800^\circ\text{C}$  ke suhu kalsinasi  $900^\circ\text{C}$  terjadi sebaliknya sudut difraksinya cenderung bergeser ke kiri artinya jarak antar atom melebar sehingga nilai parameter kisi dan volum sel satuannya membesar dan akibatnya nilai densitas  $\text{ZrO}_2$  menurun seperti yang ditunjukkan pada tabel 3 hasil analisis perangkat lunak rietica untuk parameter kisi, volume sel satuan dan densitas dari setiap fasa untuk setiap variasi suhu kalsinasi.

**Tabel 3.** Hasil analisis rietica

Suhu kalsinasi (fasa)	Parameter kisi (Å)	Volum sel satuan (Å <sup>3</sup> )	Densitas (g/cm <sup>3</sup> )
$700^\circ\text{C}$ (monoklinik)	a=5.203 b=5.384 c=5.579	156.275	2.617
$700^\circ\text{C}$ (tetragonal)	a=b=3.529 c=5.115	60.709	6.420
$800^\circ\text{C}$ (tetragonal)	a=b=3.531 c=5.107	63.660	6.426
$900^\circ\text{C}$ (tetragonal)	a=b=3.557 c=5.149	65.129	6.280

Dari hasil yang diperoleh pada tabel 3 menunjukkan bahwa suhu kalsinasi  $900^\circ\text{C}$  memiliki nilai parameter kisi dan volum sel satuan yang paling besar dibandingkan dua suhu kalsinasi lainnya untuk fasa yang sama. Hal ini menunjukkan bahwa kenaikan suhu mempengaruhi pertumbuhan kristal  $\text{ZrO}_2$  untuk fasa yang sama, dari suhu kalsinasi  $700^\circ\text{C}$  ke suhu kalsinasi  $800^\circ\text{C}$  pengaruh kenaikan suhunya yaitu terjadinya penyusutan volum sel satuan hal ini dikarenakan terjadinya perubahan fasa, yang awalnya ada dua fasa yaitu monoklinik dan tetragonal menjadi fasa tunggal yaitu tetragonal. Sedangkan untuk perubahan dari suhu kalsinasi  $800^\circ\text{C}$  ke suhu kalsinasi  $900^\circ\text{C}$  terjadi pemuatan volum, terlihat dari nilai volum sel satuannya yang membesar ini karena fasanya tidak berubah sehingga kenaikan suhu kalsinasi hanya berpengaruh pada pertumbuhan kristalnya saja.



#### 4. Kesimpulan

Suhu kalsinasi berpengaruh pada pembentukan fasa  $ZrO_2$  hasil ekstraksi dari pasir zirkon alam Kereng Pangi yaitu terjadi perubahan fasa dari suhu kalsinasi  $700^\circ C$  (monoklinik dan tetragonal) ke suhu kalsinasi  $800^\circ C$  (tetragonal) dan selain itu suhu kalsinasi juga mempengaruhi pertumbuhan kristal  $ZrO_2$  terlihat pada perubahan parameter kisi untuk fasa yang sama cenderung membesar dengan peningkatan suhu kalsinasi dari  $800^\circ C$  ke  $900^\circ C$ .

#### Ucapan Terimakasih

Penulis A.N.L mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan dan Kebudayaan Republik Indonesia yang telah memberikan dukungan finansial melalui Beasiswa Pendidikan Pascasarjana Dalam Negeri tahun 2013-2015.

#### Daftar Acuan

- [1] S.Priyono,E.Y.Febrianto.2012,Apri1.“Pemurnian Serbuk Zirkonia dari Zirkon”. Jurnal Ilmu Pengetahuan dan Teknologi. Volume 30 (1)1-6. ISSN : 0125-9121
- [2] D.Sudjoko,Triyono.2008,Januari. “Peningkatan Kualitas Zirkonia Hasil Olah Pasir Zirkon”. Ganendra. Vol.XI.No.1. ISSN: 1410-6957.
- [3] H. Poernomo. 2012, Juli. “Informasi umum zirconium”. Badan Tenaga Nuklir Nasional, Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan.
- [4] A.M Abdelkader, A. Daher, E. El-Kashef .2008. “Novel decomposition method for Zircon,” Journal of Alloys and Compounds. vol. 460 hal. 577-580.
- [5] Schuiling, D.Roelof Gibbs. 1997. “Energies of Formation of Zirkon, Thorite, and Phenacite”, Utrech University Netherland.



# **PENGARUH VARIASI SUHU DAN WAKTU KALSINASI PADA PEMBENTUKAN FASA $\text{ZrO}_2$**

Oleh : Ayu Novia Lisdawati  
Pembimbing : Dr.rer.nat. Triwikantoro



The background of the slide features a repeating pattern of interlocking gears in light blue and grey, with yellow lotus flowers positioned at the centers of the gears. A horizontal green bar is centered across the slide, containing the title text.

# PENDAHULUAN

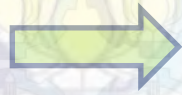




# LATAR BELAKANG



Zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ )



ketahanan yang tinggi terhadap panas, anti korosi, kerapatan dan kekerasan yang tinggi. Pelapis tungku nuklir, sensor oksigen dll



Salah satu sumber zirkonia di alam adalah pasir zirkon alam , **perlu dilakukan pemurnian**



Digunakan penggabungan metode alkali fusion dan metode kopresipitasi untuk pemurnian serbuk  $\text{ZrO}_2$ .





PROSES



STRUKTUR



SIFAT



PERFORMA



Salah  
satunya

Kalsinasi

PERLAKUAN PANAS





# PENELITIAN TERDAHULU

- (Kumar Sachin et al, 2014) diperoleh pengaruh tiga variasi suhu kalsinasi dengan waktu penahanan 3 jam terhadap transformasi fase zirkonia yang disintesis dengan metode sol gel yaitu untuk suhu kalsinasi 500°C terbentuk fase tetragonal dengan lima puncak difraksi, untuk suhu kalsinasi 600°C terbentuk fase tetragonal (73%) dan monoklinik (27%), dan untuk suhu kalsinasi 700°C terbentuk fase monoklinik (64%) dan tetragonal (36%).
- Pada penelitian tersebut tidak ada variasi waktu penahanan kalsinasi oleh karenanya penting untuk dilakukan riset tentang kebergantungan fase  $\text{ZrO}_2$  pada suhu dan waktu kalsinasi.



# TUJUAN PENELITIAN

- Mengamati proses pembentukan fase  $\text{ZrO}_2$  terhadap variasi suhu kalsinasi dan waktu penahanan.
- Mempelajari struktur mikro kristal  $\text{ZrO}_2$  akibat variasi suhu kalsinasi dan waktu penahanan.
- Memperoleh suhu kalsinasi dan waktu penahanan terbaik untuk pembentukan fase kristal  $\text{ZrO}_2$  dengan ukuran kristal yang bervariasi.





# BATASAN MASALAH

Batasan masalah dari penelitian ini adalah:

- a. Bahan dasar pada penelitian ini adalah pasir zirkon alam Kereng Pangi Kalimantan Tengah.
- b. Serbuk  $\text{ZrO}_2$  yang digunakan dalam penelitian ini adalah sampel kering hasil kopresipitasi  $\text{NH}_4\text{OH}$  pada pH 10.
- c. Variasi suhu kalsinasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah  $575^\circ\text{C}$ ,  $625^\circ\text{C}$ ,  $675^\circ\text{C}$ , dan  $725^\circ\text{C}$  dan variasi waktunya adalah 3,4, dan 5 jam.





# TINJAUAN PUSTAKA



# ZIRKON ( $\text{ZrSiO}_4$ )

- Zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) merupakan mineral aksesori yang banyak ditemukan pada batuan beku hasil pembekuan magma. Selain pada batuan beku zirkon juga ditemukan pada batuan sediment namun dalam jumlah yang sedikit. Zirkon sering ditemukan bersama mineral ilmenite, rutile, monazite, leucoxene, dan garnet pada pasir sungai dan pantai dengan kandungan utama besi dan titanium (Biswas et al, 2010)



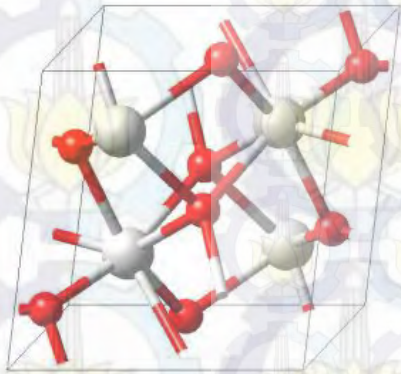


# ZIRKONIA ( $\text{ZrO}_2$ )

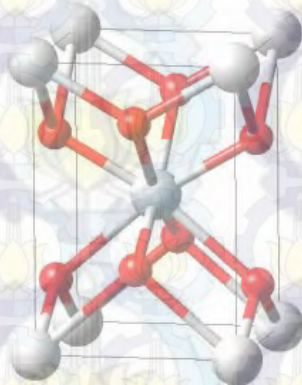
- Zirkonia merupakan material keramik yang berbentuk oksida kristalin dari hasil ekstraksi pasir zirkon.
- Pada dasarnya zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) memiliki struktur kristal flourite yang mana untuk kationnya berdasarkan struktur FCC (*face center cubic*) dan semua interstisi tetrahedralnya diisi oleh anionnya. Namun pada kenyataannya terdapat tiga sistem kristal yang berbeda dalam senyawa zirconia atau sering disebut dengan polimorf. Ketiga sistem kristal tersebut adalah kubik, tetragonal dan monoklinik, dimana terdapat perbedaan simetri kristal seperti jarak antar atom tetapi bilangan koordinasi ionnya tidak berbeda (Chiang Y-M et al, 1997)



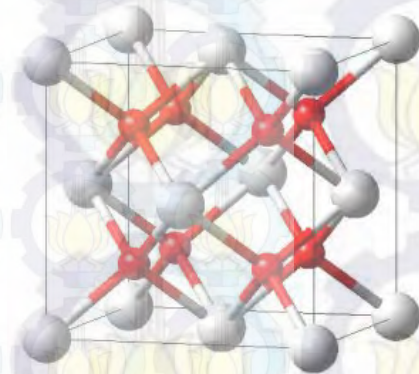
Bentuk polimorf dari zirconia tersebut dipengaruhi oleh suhu dimana untuk kubik suhunya diatas  $2370^{\circ}\text{C}$ , tetragonal antara  $1170^{\circ}\text{C}$  sampai dengan  $2370^{\circ}\text{C}$ , dan monoklinik dibawah  $1170^{\circ}\text{C}$  (W.Z.Zhu, 1998).



(a) monoklinik



(b) tetragonal



(c) kubik





# Alkali Fusion Zirkon

- Zirkon merupakan salah satu senyawa yang paling stabil, oleh karenanya dekomposisi zirkon tidak mudah dilakukan baik secara kimia maupun fisika. Pada tekanan atmosfer, zirkon akan terdekomposisi menjadi  $\text{ZrO}_2$  dan  $\text{SiO}_2$  hanya pada suhu di atas  $1690^\circ\text{C}$ , sehingga perlu senyawa katalis untuk menurunkan suhu dekomposisi tersebut. Salah satu metode yang dilakukan untuk menurunkan suhu dekomposisi zirkon adalah alkali fusion. Alkali fusion yaitu mereaksikan zirkon dan basa dengan perbandingan mol tertentu pada suhu tinggi (Abdelkader et al., 2008).





# METODE KOPRESIPITASI

- Kopresipitasi merupakan salah satu metode yang sering digunakan dalam teknik sintesis material dengan struktur nano. Dalam metode kopresipitasi, garam logam anorganik larut dalam air. Kation logam dalam air ada dalam bentuk jenis logam hidrat. Jenis ini terhidrolisis dengan penambahan larutan dasar seperti NaOH atau  $\text{NH}_4\text{OH}$  (K.S. Mazdisyani, 1982). Jenis yang terhidrolisis berkondensasi satu dengan yang lainnya membentuk logam hidroksida atau endapan logam hidro oksida pada peningkatan konsentrasi ion  $\text{OH}^-$  dalam larutan. Endapan kemudian dicuci, disaring, dan dikeringkan. Sesudah itu, serbuk kering dikalsinasi untuk memperoleh fasa kristal logam oksida.



# KALSINASI

- Proses kalsinasi didefinisikan sebagai pengerjaan bijih pada temperatur tinggi tetapi masih di bawah titik leleh tanpa disertai penambahan reagen dengan maksud untuk mengubah bentuk senyawa dalam konsentrat.





# METODE PENELITIAN





# DIAGRAM ALIR PENELITIAN



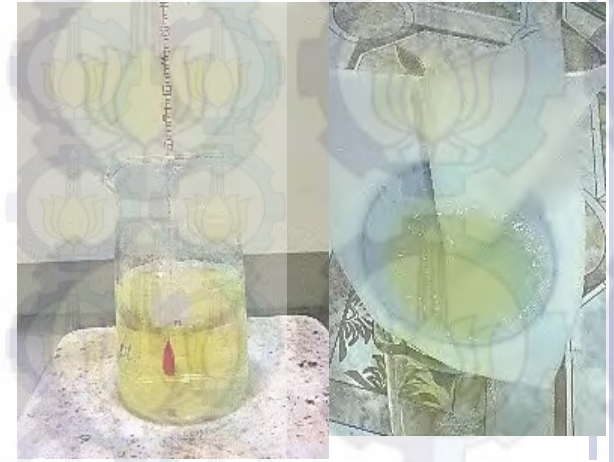




Hasil alkali fusion



Pelindian dengan air



Leaching HCl



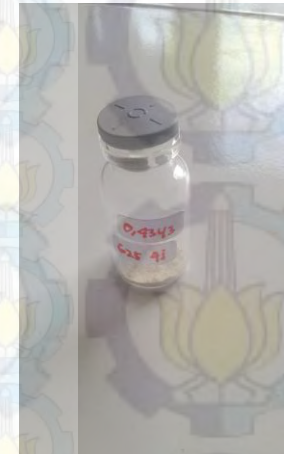
Kopresipitasi



Penyaringan gel



Sampel kering hasil  
kopresipitasi



Serbuk  $\text{ZrO}_2$   
Kalsinasi  $625^\circ\text{C}$  selama 4  
jam

**Gambar 3.2.** Rangkuman Proses Sintesis Zirkonia



# KARAKTERISASI

**XRF**

- Untuk mengetahui kandungan unsur bahan dasar sebelum dan sesudah pemurnian

**DSC/TGA**

- untuk mengetahui perubahan massa dan perubahan fasa sebagai fungsi suhu yang akan dijadikan referensi suhu kalsinasi.

**XRD**

- untuk mengidentifikasi fasa-fasa

**FTIR**

- untuk melihat ikatan kimia dan struktur molekul dari sampel kering hasil kopresipitasi

**PSA**

- Untuk mengetahui distribusi ukuran partikel rata-rata serbuk  $\text{ZrO}_2$

**SEM**

- untuk mengetahui morfologi dan struktur mikro material







HASIL



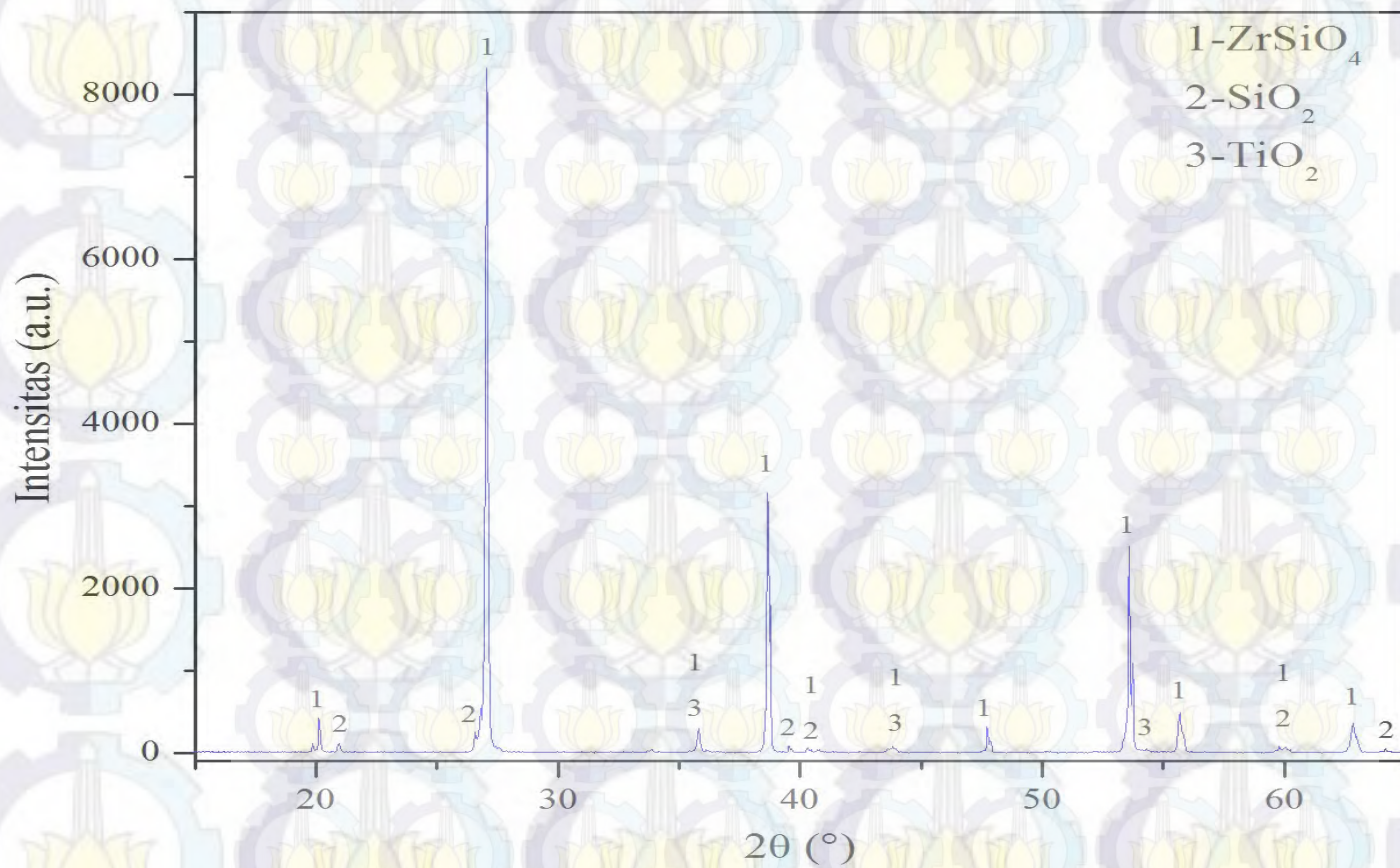


# ANALISIS BAHAN DASAR

**Tabel 4.1** Prosentase Kandungan Unsur Dominan Hasil XRF pada Keadaan Awal (A), Setelah Separasi Magnetik (B), *Leaching* HCl 60-70°C (C) dan Hasil Akhir Kalsinasi (D).

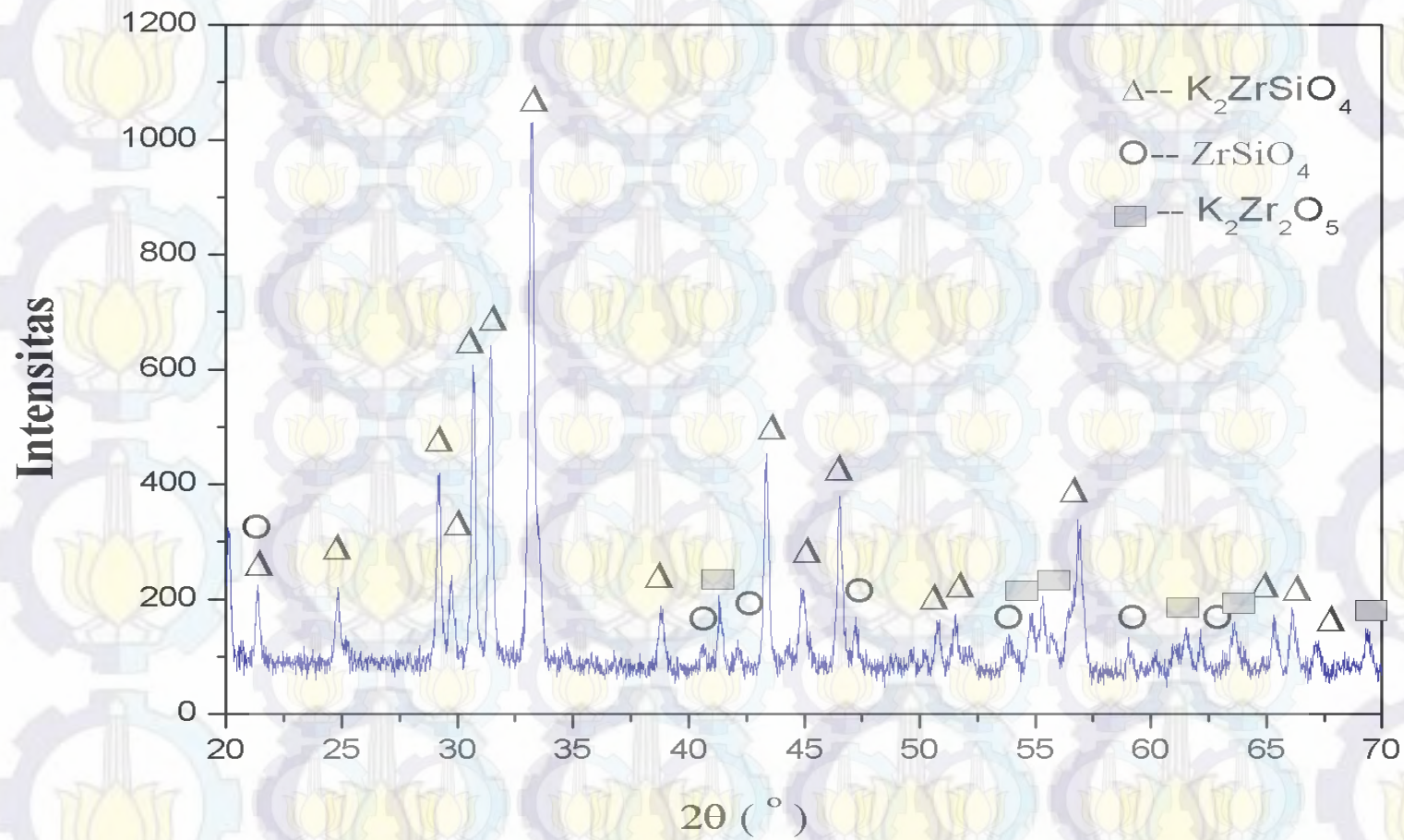
Unsur	A	B	C	D
Zr	70,00	90,90	95,20	96,10
Ti	19,40	3,59	1,29	1,26
Fe	6,34	0,28	0,10	0,18
Hf	1,23	1,27	1,41	1,57
Si	0,50	2,99	1,00	-





**Gambar 4.1.** Hasil Karakterisasi XRD Pasir Zirkon Alam Kereng Pangi

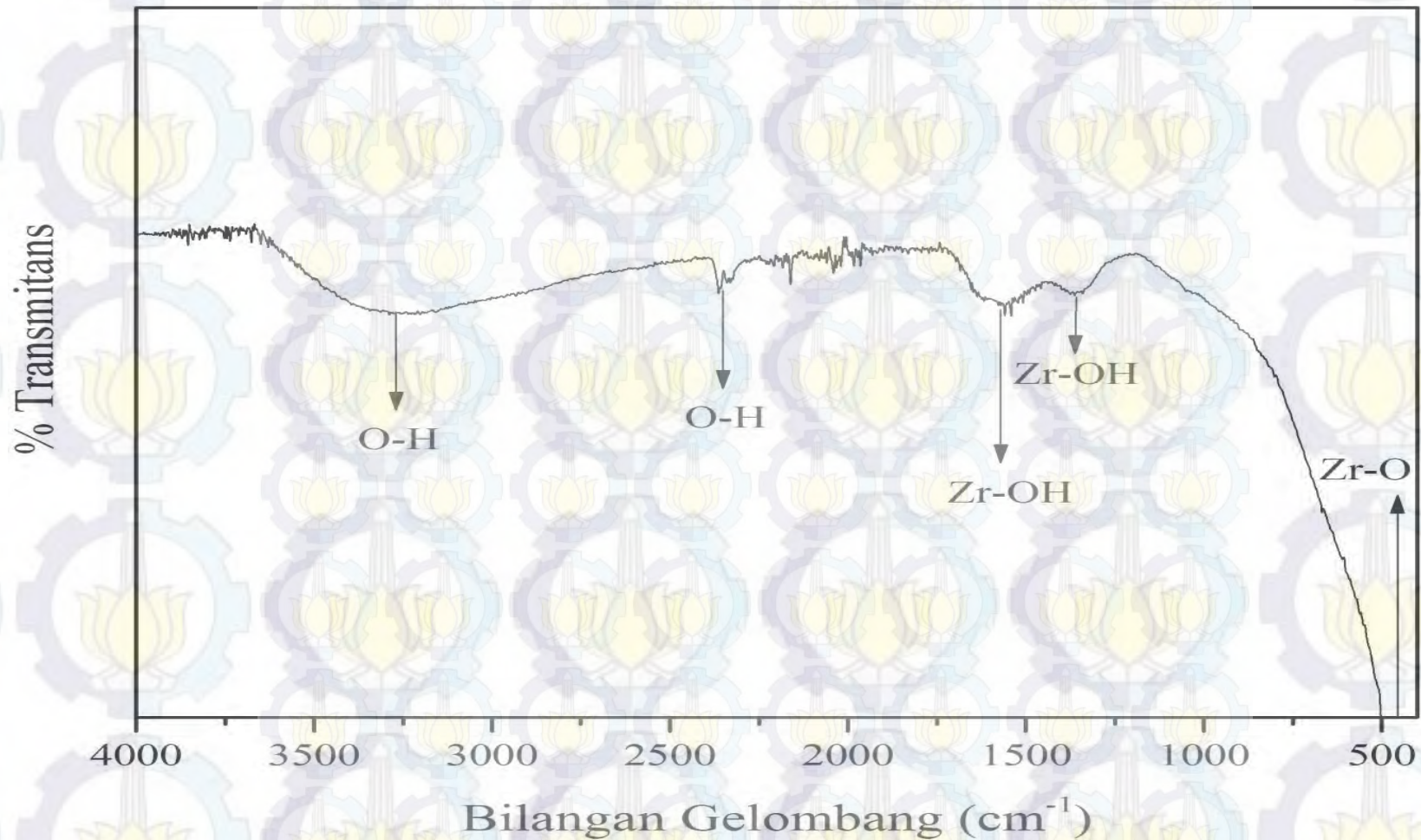




**Gambar 4.2.** Hasil alkali fusion KOH dengan pasir zirkon alam Kereng Pangi pada suhu 700°C selama 3 Jam



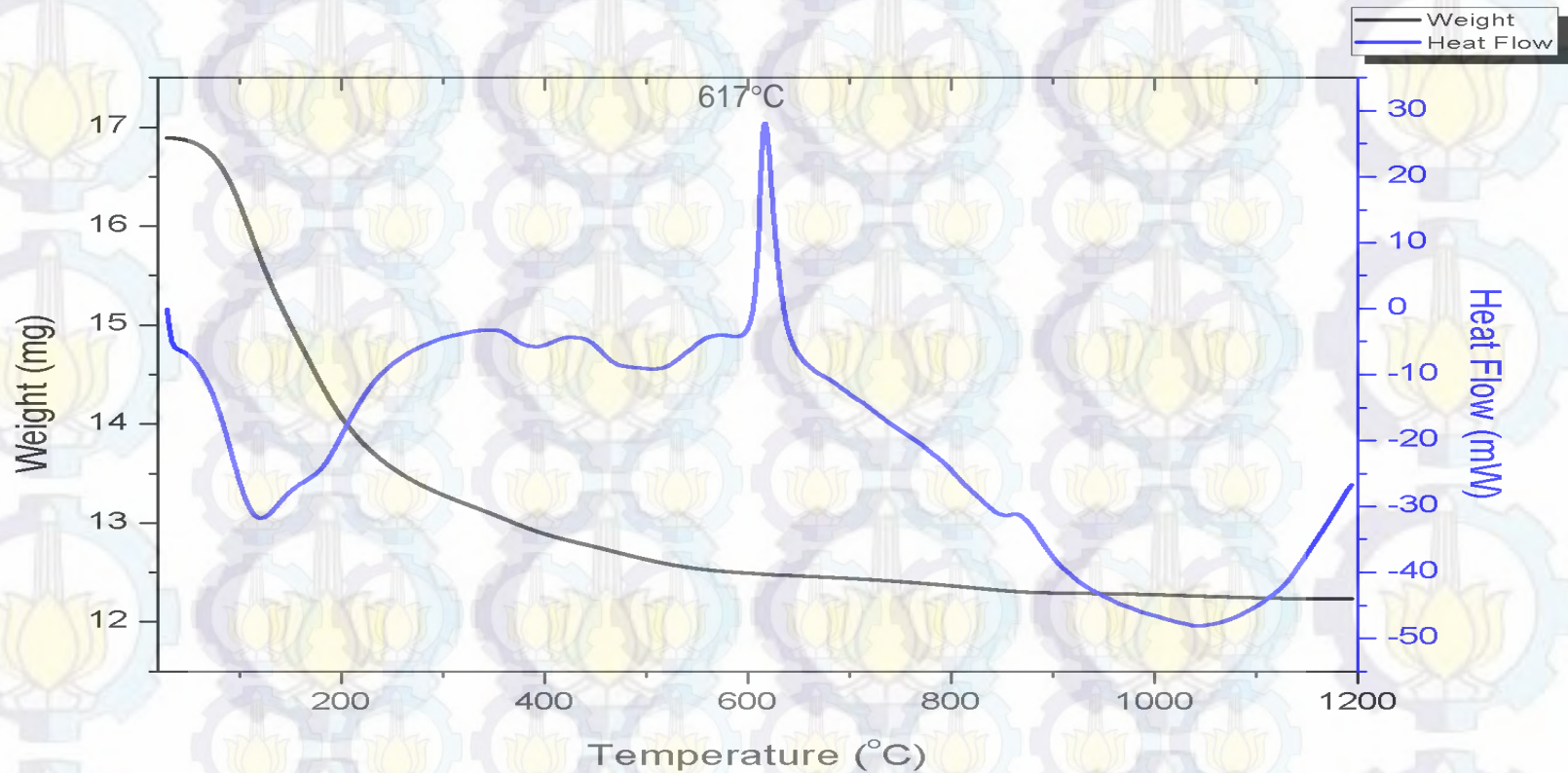
# HASIL SINTESIS SERBUK $\text{ZrO}_2$



**Gambar 4.3. Spektrum FTIR Sampel Kering Hasil Kopresipitasi**

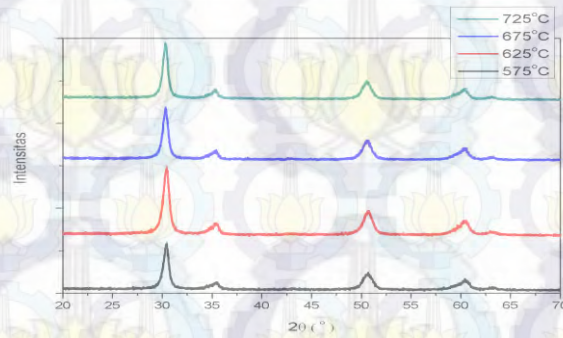


# HASIL SINTESIS SERBUK $\text{ZrO}_2$

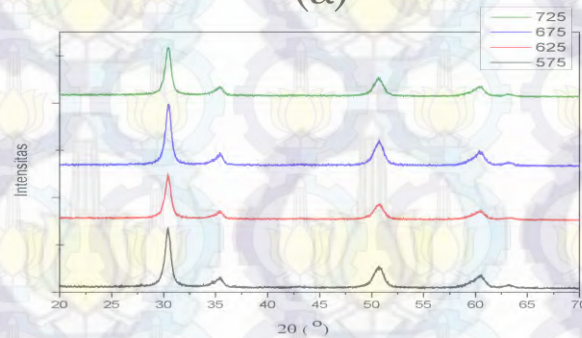


**Gambar 4.3.** Kurva DSC-TGA sampel  $\text{Zr(OH)}_4$  (ket: hitam adalah kurva TGA, dan biru adalah kurva DSC)

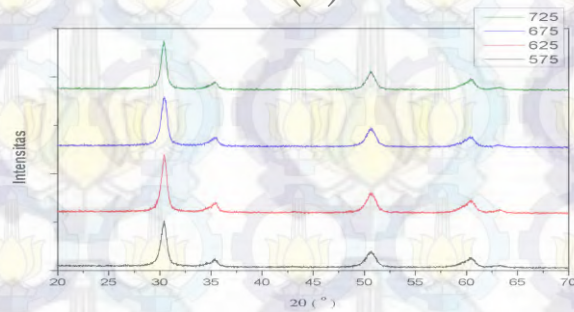




(a)



(b)



(c)

**Gambar 4.5.** Pola Difraksi Sampel Serbuk ZrO<sub>2</sub> dengan Variasi Suhu dan Waktu Kalsinasi (a) 5 Jam, (b) 4 Jam, (c) 3 Jam



**Tabel 4.2.** Hasil Analisis Rietica sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  pada Variasi Suhu dan Waktu kalsinasi

Suhu (°C)	Volume Sel Satuan ( $\text{\AA}^3$ )		
	3 Jam	4 Jam	5 Jam
575	64,509	64,351	64,425
625	63,653	64,051	64,359
675	66,941	67,180	64,177
725	66,956	66,741	64,240

**Tabel 4.3.** Hasil Analisis Estimasi Ukuran Kristal Rata-rata sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  pada Variasi Suhu dan Waktu kalsinasi

Suhu	Rata-rata Ukuran Kristal ( nm)		
	3 Jam	4 Jam	5 jam
575	39(1)	42(1)	43(2)
625	38(1)	44(1)	46(1)
675	43(1)	57(2)	70(3)
725	39(1)	69(3)	74(2)



**Tabel 4.4.** Pengurangan Massa Sampel Serbuk  $\text{ZrO}_2$  setelah Kalsinasi

Suhu (°C)	Waktu (Jam)	Massa Sebelum (gr)	Massa Sesudah (gr)	Pengurangan Massa (gr)
575	3	0,552	0,419	0,133
	4	0,584	0,437	0,148
	5	0,702	0,551	0,151
625	3	0,598	0,448	0,150
	4	0,592	0,434	0,158
	5	0,715	0,554	0,161
675	3	0,527	0,369	0,157
	4	0,679	0,511	0,168
	5	0,815	0,601	0,214
725	3	0,714	0,508	0,206
	4	0,808	0,583	0,225
	5	0,856	0,612	0,244

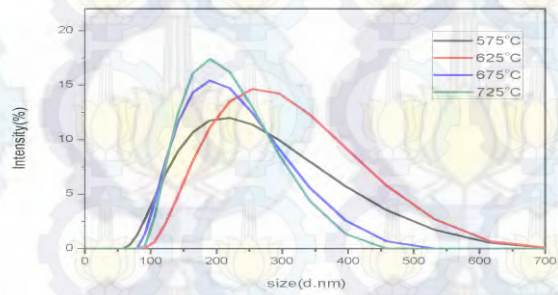


# HASIL PENGUKURAN PSA

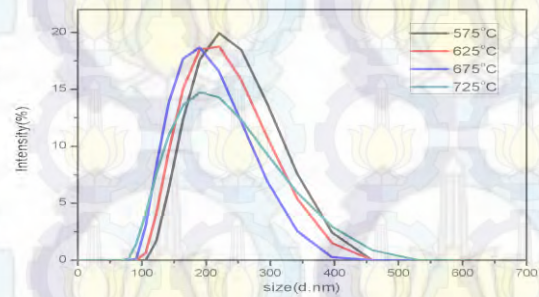
**Tabel 4.5.** Ukuran Partikel Rata-rata pada Variasi Suhu dan Waktu Kalsinasi

Suhu (°C)	Rata-rata Ukuran Partikel ( nm)		
	3 Jam	4 Jam	5 Jam
575	222	238	193
625	228	223	275
675	207	196	192
725	235	201	191

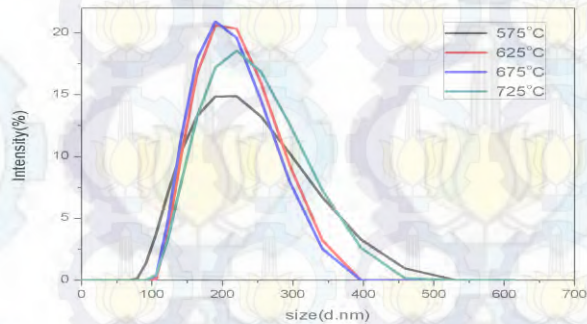




(a)



(b)

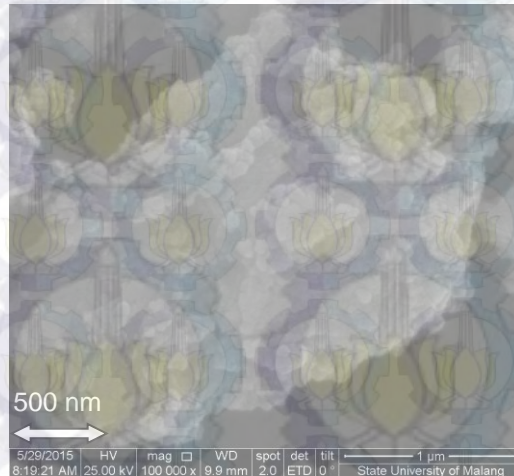


(c)

**Gambar 4.6.** Kurva Distribusi Ukuran Partikel Serbuk ZrO<sub>2</sub> yang telah Dikalsinasi (a) 5 jam, (b) 4 jam, (c) 3 jam



# MORFOLOGI SAMPEL SERBUK $\text{ZrO}_2$ SETELAH KALSINASI



**Gambar 4.7.** Morfologi Sampel Serbuk  $\text{ZrO}_2$  setelah Dikalsinasi pada Suhu  $625^\circ\text{C}$  selama 4 jam





# KESIMPULAN





## DARI PENELITIAN YANG TELAH DILAKUKAN, DIDAPATKAN BEBERAPA KESIMPULAN YANG MENJAWAB TUJUAN PENELITIAN INI, YAITU:

1. Serbuk  $\text{ZrO}_2$  berhasil dibuat dari pasir zirkon alam Kereng Pangi melalui metode alkali fusion dan kopresipitasi dengan kemurnian unsur Zr 96,1%.
2. Fasa yang terbentuk dari sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  dengan variasi suhu dan waktu kalsinasi adalah fasa tunggal, yaitu  $\text{ZrO}_2$  tetragonal. Hal ini menunjukkan bahwa pengaruh variasi suhu dan waktu kalsinasi pada pembentukan fasa sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  tidak signifikan.
3. Peningkatan suhu dan waktu kalsinasi cenderung meningkatkan ukuran kristal rata-rata sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$ , dengan ukuran kristal rata-rata terkecil sebesar 38 nm pada suhu  $625^\circ\text{C}$  selama 3 jam dan ukuran kristal rata-rata terbesar pada suhu  $725^\circ\text{C}$  selama 5 jam sebesar 74 nm.
4. Pengamatan mikrostruktur pada sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  dengan variasi suhu dan waktu kalsinasi memberikan hasil yaitu sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  yang dihasilkan sebagian besar mengalami aglomerasi. Suhu kalsinasi berpengaruh pada tingkat aglomerasi sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  yang dihasilkan. Semakin tinggi suhu kalsinasi dapat mengurangi tingkat aglomerasi dari sampel serbuk  $\text{ZrO}_2$  yang dihasilkan. Hal ini terlihat pada suhu kalsinasi  $675^\circ\text{C}$  dan  $725^\circ\text{C}$  menghasilkan partikel lebih homogen dengan ukuran partikel yang cenderung mengecil dengan bertambahnya waktu penahanan.





TERIMA KASIH

